



Production d'hydrogène par la serpentinisation des roches mantelliques : apport de la modélisation à la compréhension des processus physiques et géochimiques

Florian Perez

► To cite this version:

Florian Perez. Production d'hydrogène par la serpentinisation des roches mantelliques : apport de la modélisation à la compréhension des processus physiques et géochimiques. Sciences de la Terre. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2012. Français. NNT : 2012BRES0040 . tel-00846873

HAL Id: tel-00846873

<https://theses.hal.science/tel-00846873>

Submitted on 22 Jul 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



université de bretagne
occidentale



THÈSE / UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

sous le sceau de l'Université européenne de Bretagne

pour obtenir le titre de Docteur

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

Mention : Chimie Marine

École Doctorale des Sciences de la Mer

présentée par

Florian Perez

Préparée à l'Ifremer et au CEA

Production d'hydrogène par la serpentinisation des roches mantelliques

*Apport de la modélisation à la
compréhension des processus
physiques et géochimiques*

Thèse soutenue le 21 novembre 2012

devant le jury composé de :

Patrick GOBLET

Rapporteur

Olivier VIDAL

Rapporteur

Philippe GOUZE

Examineur

Marcia MAÏA

Examinatrice

Ricardo RISO

Examineur

Jean Luc CHARLOU

Directeur de thèse

Philippe JEAN-BAPTISTE

Co-directeur de thèse

Claude MÜGLER

Co-directrice de thèse



Résumé

La circulation hydrothermale médio-océanique est un élément clé dans le transfert de chaleur et de matière des profondeurs de la Terre vers sa surface. De nombreux sites hydrothermaux ont été découverts et certains produisent de grandes quantités d'hydrogène et de méthane. Dans ce manuscrit, on s'intéresse plus particulièrement au site de Rainbow (36°N), situé sur la dorsale médio-atlantique. Les fortes concentrations d'hydrogène ($[H_2]=16 \text{ mM kg}^{-1}$) et de méthane ($[CH_4]=2,5 \text{ mM kg}^{-1}$) des fluides chauds ($\sim 365^\circ\text{C}$) émis par ce site ont été interprétées comme étant issues de l'hydratation des péridotites du diapir mantellique qui constitue son socle géologique. Pourtant l'hydratation des péridotites, ou serpentinitisation, n'est peut-être pas l'unique origine de cet hydrogène : en profondeur, à proximité de la source de chaleur, l'altération d'assemblages gabbroïques pourrait également conduire à des assemblages minéralogiques secondaires (chlorite + talc + magnétite + trémolite) et à la formation d'hydrogène. Ces processus géochimiques d'altération des roches dépendent fortement des caractéristiques de l'écoulement des fluides au sein de la matrice poreuse et fracturée du site.

En premier lieu, notre étude se focalise sur la caractérisation de la circulation hydrothermale du site de Rainbow (profondeur, vitesses d'écoulement, champ de perméabilité), des processus physiques (séparation de phase, stabilité de la source chaude) et de leurs conséquences sur les caractéristiques physiques des fluides émis au niveau des événements. Les éléments de réponse proviennent de simulations numériques réalisées avec un code thermo-hydraulique développé pour cette étude sous la structure logicielle Cast3M. Ce code résout les équations de conservation de la masse et de l'énergie dans le milieu poreux qui constitue la croûte océanique. Ces équations sont fortement non-linéaires et couplées entre elles en raison de la prise en compte des fortes variations des propriétés des fluides en fonction de la température et de la pression. Cet outil numérique a permis de proposer une modélisation conceptuelle du site de Rainbow permettant de restituer les fortes températures et débits massiques de fluides mesurés à la surface de la croûte océanique. Plusieurs résultats importants en découlent : (i) seule une configuration axisymétrique permet de simuler d'aussi grands flux massiques que ceux estimés *in situ*, (ii) la circulation hydrothermale peut être de faible extension horizontale (quelques kilomètres), (iii) elle doit très probablement être canalisée par un chemin préférentiel de forte perméabilité, (iv) elle peut être stable sur plusieurs milliers d'années.

Dans une seconde phase, afin de modéliser la production d'hydrogène, un code géochimique a également été développé. Le modèle géochimique est basé sur la réaction d'hydratation d'une harzburgite de composition représentative des roches ultra-basiques rencontrées sur les sites ultra-basiques de la dorsale médio-atlantique. Le modèle d'hydratation prend en compte la gestion des solutions solides, un impératif pour une description correcte de la quantité de fer disponible à l'oxydation et donc pour une estimation de la quantité d'hydrogène produit. À l'aide des logiciels EQ3/6 et Supcrt92, la production d'hydrogène, la consommation d'eau et la production de chaleur au cours de la réaction de serpentinitisation ont été quantifiées et exprimées en fonction du couple (température, rapport eau/roche). Certaines caractéristiques des cinétiques de réaction ont été déterminées au préalable à l'aide d'un modèle 0D. Le modèle géochimique a ensuite été chaîné au modèle thermo-hydraulique. Grâce à ce modèle, nous avons pu (i) déterminer la valeur de l'amplitude de la constante de réaction (K_r) et la masse initiale de roche pouvant être hydratée dans le socle rocheux du site de Rainbow ; (ii) nous avons estimé la quantité d'hydrogène produite à $3 \times 10^8 \text{ mol an}^{-1}$ et (iii) montré que le site de Rainbow pouvait maintenir sa production pendant une période supérieure à 25 000 ans ; (iv) enfin, nous avons montré que l'hydrogène est produit par serpentinitisation en amont de la zone de décharge.

Abstract

Hydrothermal activity along the axis of mid-ocean ridges is a key driver for energy and matter transfer from the Earth's interior to the ocean floor. Numerous hydrothermal sites have been discovered, and some of them emit high quantities of hydrogen and methane. In this manuscript, the presented studies focus on the Rainbow site (36°N), situated on the Mid-Atlantic Ridge crest. The high hydrogen and methane concentrations ($[H_2]=16 \text{ mM kg}^{-1}$ and $[CH_4]=2,5 \text{ mM kg}^{-1}$) of the hot fluids at this site have been interpreted as indicators of ongoing serpentinization processes. However, such high hydrogen and methane concentrations might be also produced by gabbroic alteration processes which could lead to a mineral assemblage such as chlorite + talc + magnetite + tremolite. These alteration processes are strongly dependent on the hydrothermal circulation characteristics and behaviours.

In a first step, our study focuses on the description of the hydrothermal circulation of the Rainbow site (depth, water velocities, permeability field), the physical process (phase separation, heat source stability), and their consequences on the exiting-fluids characteristics. Our reasoning is based on numerical simulations using a code we developed in the Cast3M framework. This code solves the coupled equations of mass and energy balances which are highly non-linear equations. We proposed a conceptual model that allows us to simulate the high temperatures and high mass fluxes of the Rainbow site. We showed that (i) comparing 2D and axisymmetric simulations, only axisymmetric simulations led simultaneously to realistic temperature and flux ; (ii) hydrothermal circulation can be of a small dimension ($\sim 3\text{-}5 \text{ km}$) (iii) and should probably be canalized by a fault or a preferential pathway ; (iv) can be stable on several thousands of years.

In a second step, in order to model hydrogen production, a geochemical model was also developed. It is based on the hydration reaction of a harzburgite which is representative of ultra-basic rocks. This geochemical model takes into account solid solutions and the oxidation state of Fe ions, two necessary conditions for a correct modeling of hydrogen production. Based on the use of the EQ3/6 code, the Supcrt92 code, and the Cast3M code, this model also estimates the quantity of water consumed and the heat generated during hydration as a function of temperature and water/rock ratio. The model has been coupled to the thermo-hydraulic model previously introduced. Thanks to these models, (i) we determined the value of the amplitude of the reaction constant (K_r) and the initial mass of rock that could be hydrated at depth at the Rainbow vent site; (ii) we estimated the hydrogen production at $3 \times 10^8 \text{ mol yr}^{-1}$; (iii) we showed that the site could sustain this production for much more than 25,000 yrs, (iv) and that hydrogen production takes place before the water reaches the upward-flow zone.

Ce travail de thèse n'aurait pas été possible sans son cofinancement par le Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA) et par l'Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer (IFREMER). Je tiens à remercier les directions scientifiques de chacun de ces organismes ainsi que le laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement du CEA et le département des Géosciences Marines de l'IFREMER pour m'avoir permis de réaliser ce travail de thèse.

C'est avec grand plaisir qu'ici je remercie Patrick Goblet et Olivier Vidal pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse, ainsi que Ricardo Riso, Marcia Maïa et Philippe Gouze pour avoir bien voulu juger ma thèse et ma soutenance.

Merci à Jean Luc Charlou, Philippe Jean-Baptiste et Claude Mügler pour leur encadrement pendant ces trois ans.

Je n'oublie pas Jérémy Patin, Damien Régnier, Pascal Maugis, que j'ai pu côtoyer dans les premières années de ma thèse et qui m'ont souvent aidé.

Un merci chaleureux à Sophie Ayrault, ma tutrice, pour son attention et sa gentillesse.

Au large de l'île de Futuna, ils furent nombreux à être de très bonne compagnie : Cécile, Delphine, Stéphanie, Dominique, Jean Luc, Jean-Pierre, Jérôme, Joël, Stéphane, Vivien, Yohan, Yves !

Merci à toute la franche camaraderie : Audrey et Marielle sans qui ma présentation n'aurait jamais été aussi claire et synthétique, Anne-Sophie et son hôtel « Quatre Étoiles » de Brest, à Cindy, qui aurait quand-même pu faire plus souvent des gâteaux ; Isabelle, Françoise, Madeleine-Sophie, Rihab, Sandrine, Aurélien, Benjamin, Ewan, Hocine, Livio, Nicolas, Robin, Thomas. Leur compagnie à tous a été un soutien inestimable pendant ces trois ans. Je n'oublie pas Anna, Anne, Camille, Emmanuel, Gwenaëlle, Julie, Lyzia, Marc, Pascal et Pradeebane, arrivés un peu en retard !

A mes voisines, Anaëlle, Cécile et Claude ! Merci pour les thés, les gâteaux, et nos grandes discussions !

Enfin, à Juliette, à Sarah, à mon vieil ami Barthélémy, à Pierre, et à Nicolas, tous sincères, tous intègres, tous d'une très grande intelligence, je suis heureux de vous connaître !

Pour beaucoup d'entre eux, je ne pourrais pas restituer ce que je leurs dois en ces quelques lignes. Les termes seront toujours trop ingrats, mais je saurai me souvenir.

A ma famille.

Sommaire

Sommaire.....	i
Liste des figures	ii
Liste des tableaux	vi
 1. Introduction.....	 1
1.1. Situation de la production énergétique mondiale : l'hydrogène, un vecteur d'énergie peu représenté	3
1.2. Origine de l'hydrothermalisme des dorsales	5
1.2.1. Contexte géologique : de la formation de la terre aux systèmes hydrothermaux actuels	5
1.2.2. La découverte des systèmes hydrothermaux océaniques.	9
1.2.3. Principe général de l'hydrothermalisme, conséquence sur le transfert des flux de chaleur.....	10
1.3. Production d'hydrogène.	11
1.4. Thèmes développés dans ce manuscrit.....	12
 2. Sélection et description du site d'étude.....	 13
2.1. Sélection du site d'étude parmi les sites de la dorsale médio-atlantique	15
2.2. Le site de Rainbow.....	16
2.2.1. Géologie du site	17
2.2.2. Propriétés des fluides.....	18
2.2.3. Apport des données de terrain	20
2.3. Conclusion : intérêt de la modélisation.....	26
 3. Modélisation thermo-hydraulique.....	 29
3.1. Le site hydrothermal de Rainbow : but de la modélisation.....	31
3.2. Simplifications du système pour la modélisation.....	31
3.2.1. Simplification géologique du milieu fracturé et hydrogéologique.....	31
3.2.2. Simplifications thermodynamiques	34
3.2.3. Simplifications thermiques.....	34
3.3. Le modèle mathématique.....	35
3.3.1. Modèle hydraulique	35
3.3.2. Modèle de transport de chaleur.....	38
3.3.3. Équations d'états	39
3.4. Méthodes numériques.....	40
3.4.1. Présentation du code Cast3M	40
3.4.2. Algorithmes de résolution.....	42
3.5. Validation du modèle en 2D	45
3.5.1. L'approximation de Boussinesq	46
3.5.2. Configuration en boîte fermée	48
3.5.3. Configuration en boîte ouverte	52
3.5.4. Discussion sur la méthode de validation	53
3.6. Application du modèle thermo-hydraulique à l'étude du site de Rainbow : apport de la modélisation bidimensionnelle.	54

3.6.1.	Résumé de l'article 1	54
3.6.2.	Article 1	54
3.6.3.	Conclusion – Discussion	76
3.7.	Application du modèle thermo-hydraulique à l'étude du site de Rainbow : apport de la modélisation axisymétrique	77
3.7.1.	Résumé de l'article 2	77
3.7.2.	Article 2	77
3.7.3.	Conclusion – Discussion	89
3.7.4.	Nécessité du modèle de passage préférentiel en axisymétrie ?	89
3.8.	Conclusion générale sur le modèle thermo-hydraulique	93

4. Modélisation géochimique et couplage des modèles thermo-hydraulique et géochimique 95

4.1.	Production d'hydrogène par serpentinisation : état de l'art	97
4.1.1.	Qu'est-ce que la serpentinisation ?	97
4.1.2.	Production d'hydrogène : le rôle du fer(III)	98
4.1.3.	Cinétique de réaction	99
4.1.4.	Apport de la modélisation des équilibres thermodynamiques	101
4.1.5.	Apport des modèles couplant thermo-hydraulique et géochimie.....	102
4.1.6.	Propriétés mécaniques.....	103
4.1.7.	Conclusion : ce que doit prendre en compte la modélisation de la serpentinisation.....	103
4.2.	Modélisation de la serpentinisation : application au site de Rainbow	103
4.2.1.	Un modèle adapté à la serpentinisation sur le site de Rainbow.....	104
4.2.2.	Principe général du modèle.....	104
4.2.3.	Outils de modélisation	107
4.2.4.	Modélisation du transport de l'hydrogène.....	108
4.2.5.	Modèle de production de chaleur et modèle de consommation d'eau	109
4.3.	Modélisation de la production d'hydrogène : application au site de Rainbow	109
4.3.1.	Choix de la roche et création des tables de données.....	109
4.3.2.	Choix de la cinétique de réaction	115
4.3.3.	Première application : estimation des taux de réaction et de la masse de roche mère.	118
4.4.	Application au modèle thermo-hydrogéologique de type poche de recirculation en géométrie axisymétrique.	129
4.4.1.	Principe de la modélisation	129
4.4.2.	Présentation du modèle thermo-hydraulique et résultats	130
4.4.3.	Présentation du modèle géochimique et résultats.....	131
4.4.4.	Conclusion.....	137
4.5.	Conclusions et discussions sur la géochimie	138

5. Conclusion et perspectives 141

Références bibliographiques 147

Annexes 161

Annexes I : propriétés thermodynamiques de l'eau pure	163
Annexes II :	
Communications internationales – conférences	173
Communications internationales – articles	175
Communication nationale – article:	175

Listes des figures

Figure 1.1 : Structure de la terre actuelle.....	6
Figure 1.2 : Représentation schématique (a) d'une dorsale lente, et (b) d'une dorsale rapide.	8
Figure 1.3 : Principe de la circulation hydrothermale.	10
Figure 2.1 : Carte représentant la dorsale médio-atlantique et les sites hydrothermaux actifs de hautes températures découverts et explorés à ce jour..	15
Figure 2.2 : Localisation du site de Rainbow : carte bathymétrique du segment AMAR (rapport de campagne FLORES 1997).....	16
Figure 2.3 : Carte géologique simplifiée montrant la topographie locale du site, son extension et la localisation des cheminées actives et inactives.	17
Figure 2.4 : Photographie d'une cheminée du site de Rainbow dont un fluide noir chargé en particules s'échappe (source : Ifremer).....	18
Figure 2.5: Diagramme de phase pression-température-%massique de chlorure de sodium (P-T-X) issu de Driesner et Heinrich (2007).	21
Figure 2.6 : Schéma du modèle de circulation hydrothermale déduit du modèle géochimique développé par McCaig et al. (2007).....	23
Figure 2.7 : Carte bathymétrique du site de Rainbow.....	24
Figure 3.1: Algorithme séquentiel à pas de temps fixe.	42
Figure 3.2 : Algorithme de Picard.	43
Figure 3.3 : Représentation schématique de la convection de Rayleigh-Bénard.	47
Figure 3.4 : Schéma d'un système de type boîte fermée.	49
Figure 3.5 : Évolution des valeurs moyennes du nombre de Nusselt et de ses fréquences d'oscillation en fonction du nombre de Rayleigh.....	50
Figure 3.6 : Evolution du champ de température au cours d'une période d'oscillation ($T=1/f_1$) du nombre de Nusselt.....	51
Figure 3.7 : Schéma d'un système de type boîte ouverte.....	52
Figure 3.8 : Évolutions temporelles des températures de sortie pour les quatre simulations présentées dans le tableau 3.1.....	90
Figure 3.9 : Champs de températures obtenus à partir des simulations (a) 1, (b) 2, (c) 3 et (d) 4 .	91

Figure 4.1 : Algorithme simplifié du modèle de couplage thermo-hydraulique–géochimique.	106
Figure 4.2 : Diagramme de classification des péridotites et pyroxénites	110
Figure 4.3 : Evolution de la production d'hydrogène à l'équilibre en fonction de la température et du rapport eau/roche initial, (a) quantité d'hydrogène produite par kg de roche initiale, (b) concentration finale en hydrogène par unité de masse de fluide restant après la réaction.	111
Figure 4.4 : Évolution de la consommation de l'eau initialement introduite en fonction de la température et du rapport eau/roche initial.	112
Figure 4.5 : Évolution de la concentration d'hydrogène à l'équilibre en fonction du rapport eau roche pour six températures : 250°C, 280°C, 300°C, 320°C, 330°C et 350°C.	112
Figure 4.6 : Trois diagrammes d'évolution des compositions minéralogiques massiques à l'équilibre en fonction de la température, obtenus lors de l'altération d'une harzburgite pour trois rapport eau/roche initiaux : (a) $W/R = 0.2$, (b) $W/R = 1$ et (c) $W/R = 10$	113
Figure 4.7 : Évolution du pourcentage massique d'olivine à l'équilibre à 350°C en fonction du rapport eau/roche (W/R).	114
Figure 4.8 : Quantité de chaleur (kJ) émise lors de l'hydratation d'un kilogramme d'harzburgite composée de 80% en masse d'olivine et 15% en masse d'orthopyroxène, en prenant en compte les réactions (R 4.1) et (R 4.2), et en fonction de la température, pour différents rapports eau/roche : $W/R = 0,2$, $W/R = 0,6$, $W/R = 1$, $W/R = 10$, et $W/R = 100$	115
Figure 4.9 : Cinétique de la production d'hydrogène par serpentinisation d'une lherzolite à 300°C et à 300 bars.	116
Figure 4.10 : Modèle 0D de circulation hydrothermale chenalisée.	119
Figure 4.11 : Évolution de la concentration d'hydrogène dans la zone de serpentinisation nécessaire pour obtenir la concentration en hydrogène du fluide de sortie, en fonction du taux de mélange.	120
Figure 4.12 : Évolution du rapport eau/roche dans la zone de serpentinisation nécessaire pour obtenir la concentration en hydrogène du fluide de sortie, en fonction du taux de mélange, pour les six températures de serpentinisation étudiées : 250°C, 280°C, 300°C, 320°C, 330°C, et 350°C.	120
Figure 4.13 : Évolution en fonction du taux de mélange τ du taux de réaction R (kg s^{-1}) dans la zone de serpentinisation.	121
Figure 4.14 : Évolution au cours du temps du paramètre A contenu dans la formulation du taux de réaction issue de l'étude de Martin et Fyfe (1970), pour un taux de réaction R constant et permettant de conduire à un pourcentage de masse restante de roche initiale de (a) 50%, (b) 30%, et (c) 10%, au bout de 25 000 ans de production d'hydrogène.	124
Figure 4.15 : Évolution au cours du temps (a) du taux de réaction R (kg s^{-1}), (b) du rapport eau/roche W/R et (c) de la concentration en hydrogène du fluide sortant de la zone de serpentinisation.	126
Figure 4.16 : Configurations des modèles thermo-hydrauliques (a) P et (b) R . L'angle θ est fixé à 1°	130
Figure 4.17 : Champs de température obtenus après calcul pour (a) le modèle thermo-hydraulique P et (b) le modèle thermo-hydraulique R	131
Figure 4.18 : Évolution temporelle de la concentration maximale d'hydrogène en sortie du flux	

<i>focalisé (le plus chaud) pour (a) le modèle thermo-hydraulique P et (b) le modèle thermo-hydraulique R.</i>	132
<i>Figure 4.19 : Champs (I) de concentration en hydrogène $[H_2]$, à $t = 3000$ ans, obtenus pour $A = 10^{-12} s^{-1}$, et champs (II) de vitesses réelles du fluide hydrothermal transportant l'hydrogène, pour (a) le modèle «canal» et (b) le modèle «canal + poche».</i>	134
<i>Figure 4.20 : Champs de taux de production d'hydrogène ($mmol s^{-1}$), à $t=3000$ ans, obtenus pour $A=10^{-12} s^{-1}$, avec (a) le modèle P et (b) le modèle R.</i>	135
<i>Figure 4. 21 : Flux massique d'hydrogène en sortie du domaine en fonction de x (m), la distance à l'axe de symétrie du modèle, à $t=10\ 000$ ans et avec $A=10^{-12} s^{-1}$, pour le modèle P (en pointillés) et R (ligne continue).</i>	135
<i>Figure 4.22 : Champs de rapports eau/roche (W/R), à $t=3000$ ans, obtenus pour $A=10^{-12} s^{-1}$, avec (a) le modèle P et (b) le modèle R.</i>	136
<i>Figure 4.23 : Champs de différence de température ΔT (Éq. 4.20) liée à la production de chaleur par serpentinisation, calculée pendant un pas de temps Δt d'environ 100 ans, à $t=3000$ ans, obtenus pour $A=10^{-12} s^{-1}$, avec (a) le modèle P et (b) le modèle R.</i>	137

Liste des tableaux

<i>Tableau 2.1 : Synthèse des concentrations des principales espèces dissoutes dans les fluides émis par les fumeurs du site hydrothermal de Rainbow.</i>	<i>19</i>
<i>Tableau 3.1 : Tableau regroupant les caractéristiques des simulations en configurations axisymétriques.</i>	<i>89</i>
<i>Tableau 4.1 : Taux de réaction (R) et rapport eau/roche (W/R) permettant d'obtenir une concentration de 20 mmol kg⁻¹ d'hydrogène dans les fluides en sortie de Rainbow pour un taux de mélange égal à 0,1.</i>	<i>123</i>
<i>Tableau 4.2 : Taux de réaction (R) permettant d'obtenir une concentration de 20 mmol kg⁻¹ d'hydrogène dans les fluides en sortie de Rainbow, pour un taux de mélange égal à 0,1.</i>	<i>124</i>
<i>Tableau 4.3 : Valeurs du paramètre A (s⁻¹) constant dans le temps, de la masse de roche initiale m₀ (kg) et du volume (km³) correspondant permettant d'obtenir une concentration de 20 mmol kg⁻¹ d'hydrogène en sortie des fluides de Rainbow pour un taux de mélange égal à 0,1.</i>	<i>125</i>
<i>Tableau 4.4 : Taux de réaction (R) et rapport eau/roche (W/R) permettant d'obtenir une concentration de 20 mmol kg⁻¹ d'hydrogène en sortie des fluides de Rainbow pour un taux de mélange égal à 1. Les masses initiales de péridotites (kg) nécessaires à cette production constante sont inscrites en italique.</i>	<i>127</i>
<i>Tableau 4.5 : Taux de réaction (R) permettant d'obtenir une concentration de 20 mmol kg⁻¹ d'hydrogène en sortie des fluides de Rainbow pour un taux de mélange égal à 1. Les volumes initiaux de péridotites (km³) nécessaires à cette production constante sont inscrits en italique. ...</i>	<i>127</i>
<i>Tableau 4.6 : Taux de réaction global (kg s⁻¹) et taux de production d'hydrogène (mol s⁻¹) (valeurs entre parenthèses) pour différentes valeurs de A et pour les deux modèles P et R.</i>	<i>133</i>

1. Introduction

Le témoin le plus spectaculaire de l'activité hydrothermale océanique est peut-être la présence au fond des océans de « fumeurs noirs ou blancs », sortes de cheminées émettant des fluides à de hautes températures pouvant dépasser les 350°C. Riches en éléments métallifères, ainsi qu'en gaz, l'émission de ces fluides conduit à l'accumulation sur de petites superficies, de l'ordre de quelques hectares, de grandes quantités de métaux tels que le zinc, le cuivre, le fer : tous recherchés en abondance pour l'industrie. Parfois, les fluides sont aussi chargés en gaz d'un intérêt certain : l'hydrogène, auquel on s'intéressera tout particulièrement dans cette thèse, le méthane, et d'autres hydrocarbures d'origine abiogénique. On comprend mieux l'accélération de l'exploration des fonds marins observée ces dernières années : les États-Unis, la Chine, la Russie, la France, l'Australie, ont tous intérêt à élargir leurs zones économiques exclusives en accord avec la Convention de Montego Bay sur le droit de la mer (1982). Car en effet, la situation énergétique mondiale est préoccupante.

1.1. Situation de la production énergétique mondiale : l'hydrogène, un vecteur d'énergie peu représenté

L'industrialisation des sociétés modernes, à partir du XIX^{ème} siècle, n'a pu se faire qu'en appliquant l'idée d'une « puissance motrice du feu » [Carnot, 1872]. Les « outils d'avant » ont disparu brutalement à l'échelle de l'histoire humaine. Le moteur à explosion et l'électricité sont devenus indispensables au transport, au travail de la terre, à l'élevage, à la communication, ou encore, à la production des médicaments. La population mondiale a crû sans cesse, tout comme ses besoins en énergie primaire. Elle croît aujourd'hui encore : nous étions 1 milliard en 1800, 3 milliards en 1960, 7 milliards fin 2011.

Aujourd'hui, malgré les avancées technologiques qui ont conduit à des rendements industriels beaucoup plus importants et la diversification des ressources énergétiques, pouvoir faire face à la forte croissance de la demande énergétique mondiale est devenu un enjeu de taille pour les sociétés modernes. Mis à part les cas du pétrole et du nucléaire, toutes les catégories de ressources, gaz naturels, agroc carburants, charbon, hydraulique etc., ont vu leur production doubler, voire tripler, pendant ces quarante dernières années. Cette production a été multipliée par 13 pour le nucléaire, ce chiffre étant essentiellement dû aux pays de l'Organisation de Coopération

et de Développement Économique (OCDE). La production de pétrole a, quant-à-elle, été multipliée par 1,42 et sa part relative dans la production mondiale d'énergie primaire a diminué de 46% en 1973, à 33% en 2009 (International Energy Agency, IEA 2011). Si en 1971 la production mondiale d'énergie primaire était estimée à 6,1Gtep, elle s'élevait en 2009 à 12,15 Gtep. Cette même année 2009, les combustibles fossiles représentaient 81% de la production, les énergies non renouvelables 86,7% [IEA, 2011].

Ces chiffres sont évidemment liés au développement économique de chaque pays. Ainsi, la plus forte augmentation de la consommation d'énergie est observée en Chine, pays à très forte croissance économique : sa consommation est passée de 7,9% de la consommation mondiale en 1973 à plus de 17% en 2009. La Chine pèse par ailleurs pour plus de 51% dans la production annuelle mondiale de charbon. Au contraire, l'OCDE représentait 60,3 % de la demande énergétique en 1973. S'étant pourtant enrichie de 10 pays depuis lors, elle ne représente plus que 42,8% de la production d'énergie primaire. Ceci représente, cependant, une augmentation de la production d'énergie primaire des pays de l'OCDE de plus de 41 % de 1971 à 2009. Dans un tel contexte de développement de nouvelles grandes forces industrielles, l'accroissement des besoins énergétiques n'est pas prêt de s'arrêter.

C'est ce que montrent les différents modèles prévisionnels. Ainsi l'IEA table sur une production de 18 Gtep (22,4% de gaz naturel, 27,8% de pétrole, 29,3% de charbon) en 2035, production réduite à 14,9 Gtep si les politiques de réduction des émissions de gaz à effet de serre sont appliquées strictement. De même, en 2002, Shell proposait des chiffres de production allant de 20 Gtep à 28 Gtep en 2050. Ainsi, la consommation d'énergie pourrait augmenter d'un facteur supérieur à 2, voire 3. Selon ces modèles, la consommation de combustibles fossiles augmenterait de 60 à 100% et sa part relative resterait supérieure à 60% [Shell, 2008; IEA, 2011] et pourrait peut-être se maintenir à plus de 80% dans le « pire » des scénarios [IEA, 2011].

Or, si la demande énergétique augmente, l'état des réserves énergétiques est assez difficile à estimer. Pour le pétrole, le chiffre de 90% des réserves terrestres découvertes est souvent avancé, mais les ressources sous-marines n'ont pour l'instant été que peu explorées. La durée de l'approvisionnement est étroitement dépendante des progrès techniques, de l'évolution de la consommation et bien souvent de l'optimisme ou du pessimisme des « experts ». Fin 2004, en s'appuyant sur la consommation de l'année, on estimait à 66,7 ans la durée d'exploitation des réserves connues de gaz naturel (204 ans pour le pétrole), mais l'IEA avance des chiffres de 170 à 200 ans car les réserves non encore découvertes pourraient être beaucoup plus importantes. Dans le cas du nucléaire, on estime à 84 années la durée d'exploitation des gisements disponibles [CEA, 2010]. Ce chiffre est faible mais pourrait cependant être multiplié par 2 ou 3 si des réacteurs de type surrégénérateurs venaient compléter la gamme de la quatrième génération de réacteurs.

Donc, quelles que soient les conséquences sur l'environnement et le climat de leur utilisation, il est clair que les énergies fossiles représentent et représenteront la majeure partie des ressources énergétiques dans le futur. Or, étant donné la finitude des réserves et les jeux géopolitiques qui s'y rattachent, les prix des combustibles, eux aussi, sont tout prêts à augmenter. Les conséquences économiques et politiques d'une telle situation sont difficilement prévisibles et pourraient conduire à d'importants bouleversements. L'augmentation difficilement contrôlable de la demande incite à la recherche de nouveaux types de ressources.

L'hydrogène est un candidat intéressant pour la diversification des vecteurs d'énergie. Sa combustion en absence d'azote ne produit que de l'eau. Nous ne détaillerons pas ici l'ensemble des domaines d'applications et des technologies pour lesquels ce gaz, non polluant, non toxique, et hautement énergétique peut être utilisé. Le lecteur peut se référer, s'il le souhaite, aux notes de synthèse de l'Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustible (AFHYPAC, ancien AFH2 - <http://www.afh2.org>).

Cependant, à l'heure actuelle, les 0,2 Gtep d'hydrogène produits servent pour 99% à l'industrie chimique (51% pour le raffinage, 34% pour la production d'ammoniac, 14% pour la production d'autres produits chimiques). S'ils étaient entièrement dédiés à la production d'énergie, ils ne représenteraient que 1,64% de la production mondiale d'énergie primaire. De plus, la production d'hydrogène est actuellement assurée par la transformation du gaz naturel, des produits pétroliers ou du charbon (48% par reformage du gaz naturel, 30% par reformage des hydrocarbures, 18% par gazéification du charbon, 4% par électrolyse de l'eau), procédés rejetant une grande quantité de dioxyde de carbone. D'autres procédés existent bien sûr : l'électrolyse, le traitement de la biomasse... Mais, dans tous les cas, l'hydrogène reste un vecteur d'énergie, en aucun cas une véritable source. Sa production reste donc polluante. Or, la production actuelle devrait être multipliée par 10, 20, peut-être même 40 pour qu'elle ait un réel impact sur les conséquences environnementales de la production d'énergie primaire.

Encore mal connues, les sources naturelles d'hydrogène représentées par un certain nombre de sites hydrothermaux marins pourraient-elles être exploitables ? Du moins, la compréhension des mécanismes de production de l'hydrogène pourrait-elle permettre, dans le futur, une application industrielle pour une production plus « propre » ?

Ces sources naturelles d'hydrogène sont le fruit de la rencontre des roches venues des profondeurs de la terre, de l'eau des océans et de la libération d'une énergie emmagasinée lors de la formation de la Terre, il y a 4,5 milliards d'années. Cette thèse traite de l'une de ces sources : la serpentinisation des roches au sein de la circulation hydrothermale. Peut-être un jour sera-t-elle exploitée ?

1.2. Origine de l'hydrothermalisme des dorsales

1.2.1. Contexte géologique : de la formation de la terre aux systèmes hydrothermaux actuels

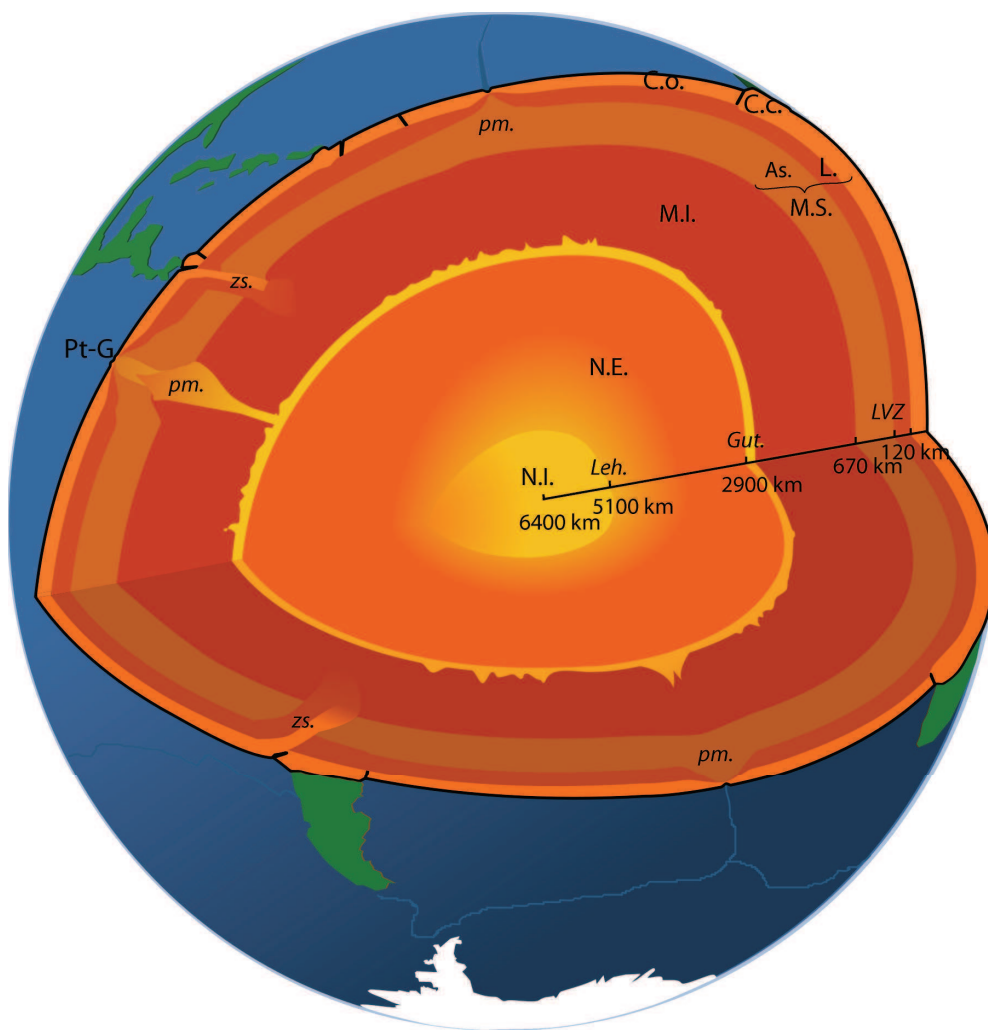
Formation de la terre, établissement de la structure actuelle

Parmi les théories qui expliqueraient la formation de la terre, la théorie dite du Big Bang est la plus répandue. Il y a 15 milliards d'années, l'explosion gigantesque d'une supernova aurait créé un nuage de débris et de poussières. Dans ce nuage de plusieurs milliards de kilomètres de diamètres, la gravité aurait assemblé, aggloméré, particules après particules, pendant plus de 10

milliards d'années, les premières ébauches de notre système solaire. Tandis que la condensation du nuage accélérât sa vitesse de rotation, son centre s'échauffait : le soleil naissait. Les particules disséminées autour de la nouvelle étoile formèrent un disque au sein duquel l'accrétion des particules conduisit au modelage d'objets plus gros appelés planétésimales [Charnoz, 2000]. Trois à quatre millions d'années furent ensuite nécessaires à la formation d'une vingtaine de protoplanètes.

Par la suite, ces protoplanètes entrèrent en collision et fusionnèrent pour former les planètes que l'on connaît aujourd'hui. La terre voyait le jour, il y a 4,56 milliards d'années [Encyclopaedia Universalis, 1998]. D'une composition homogène, d'une température d'environ 4700°C en surface, 50 millions d'années plus tard, la terre atteignait 1100°C en surface. Un premier processus de différenciation chimique s'établit pendant cette phase, les éléments lourds (fer) s'enfonçant dans la masse en fusion et les éléments plus légers rejoignant la surface. Elle entra de nouveau en collision avec un objet d'une taille similaire à celle de Mars. Selon certaines théories, cette collision conduisit à la formation de la lune, à la fusion des noyaux des deux planètes, ainsi qu'à l'établissement d'une nouvelle structure géologique constituée de couches aux propriétés distinctes.

Figure 1.1 : Structure de la terre actuelle. On y distingue, du centre vers la surface : le noyau



interne (N.I.), le noyau externe (N.E.), le manteau inférieur (M.I.), le manteau supérieur (M.S.) constitué de l'asthénosphère (As.) et de la lithosphère (L.), et enfin la croûte terrestre continentale (C.c.) et océanique (C.o.). Les discontinuités de vitesse sont indiquées : la discontinuité de Mohorovicic (moho, 120 km) qui marque la limite entre croûte et lithosphère, la zone de faible vitesse, LVZ (low velocity zone), témoin du changement de phase de l'olivine en pérovskite (120 - 220 km), la discontinuité de Gutenberg (2900 km) qui délimite le noyau externe, et la discontinuité de Lehmann (5100 km) qui distingue noyau externe et noyau interne. Les proportions des différentes structures internes ne sont pas respectées. Les continents et océans sont précisément localisés et l'on peut voir la position des dorsales

océaniques (traits bleus), alimentées par des panaches mantelliques (pm.) qui sont les cellules montantes (chaudes) du mouvement de convection mantellique. Le point chaud des Galápagos (Pt-G) et les zones de subductions (zs.) sont eux aussi représentés.

Selon le modèle structurel actuel, la terre est constituée en son centre d'un noyau interne solide, d'une température d'environ 5000°C, d'un noyau externe liquide d'une température de 4000°C (Figure 1.1). Ces noyaux chauds représentent 17% du volume terrestre. Cette chaleur serait pour moitié issue de l'activité radioactive des éléments lourds du noyau (uranium, thorium) et en grande partie de l'énergie emmagasinée lors de la formation de la terre. Le noyau interne, solide, serait donc le théâtre d'un transfert de chaleur par diffusion et rayonnement, tandis que dans le noyau externe, le mode de transfert majoritaire serait la convection. Ce dernier mode de transfert est le plus efficace dans de telles conditions : c'est le déplacement des matières chaudes au sein d'un milieu plus froid qui entraîne le transport de la chaleur en sens inverse de la force de gravité. La convection est prépondérante dans le manteau inférieur (~3500°C – 2100°C), et supérieur, ce dernier étant constitué de deux couches distinctes : l'asthénosphère (2100°C – 1200°C) et la lithosphère (1200°C – 120°C). La croûte terrestre, couche la plus superficielle du globe, de quelques dizaines de kilomètres d'épaisseur, subit les conséquences de ces gigantesques mouvements mantelliques.

Les témoins du transfert convectif de chaleur : la tectonique des plaques

Les plaques continentales et océaniques de la surface du globe sont en permanence en mouvement. Elles représentent la partie haute des rouleaux de convection mantelliques. Chacun sait quelles sont les conséquences visibles du jeu des forces entre plaques terrestres car elles sont souvent dévastatrices. Ce jeu s'exprime le plus souvent en limite de plaques : ce sont par exemple les séismes et volcanismes des zones de subduction de la cordillère des Andes (Pérou, Argentine, Mexique) ou le volcanisme des dorsales océaniques, ce sont encore ces gigantesques zones de compression qui sont à l'origine de la formation de chaînes de montagnes telles que les Pyrénées ou l'Himalaya. Parfois, au sein même d'une plaque, une colonne de matériaux chauds provenant des profondeurs du manteau perce la lithosphère. Ce diapir mantellique vient alimenter un volcanisme dit de point chaud : ce phénomène est à l'origine de la formation de l'archipel d'Hawaï.

C'est sous les océans que la plus grosse quantité de roche est extraite du manteau : les dorsales océaniques produisent en permanence 21 km³ de roche par an (dont 14% volcaniques et 86% plutoniques) [Juteau et Maury, 2008] soit environ 65 000 tonnes par an ! Ces roches jeunes forment la nouvelle croûte océanique qui, à son autre extrémité, disparaît sous la croûte continentale au niveau des zones de subduction des marges actives. En comparaison, le volcanisme des zones de subduction et intraplaques ne produisent que 0,73 à 1,0 km³ par an !

L'ensemble des dorsales sillonne le plancher océanique sur plus de 60 000 km de long. Leur vitesse d'expansion, ou vitesse d'écartement des plaques dont elles sont la jonction productrice, va dépendre du mouvement relatif des autres plaques ainsi que de l'intensité de l'activité mantellique.

On classe généralement les dorsales en trois catégories suivant leur vitesse d'expansion :

- les dorsales rapides (9 à 18 cm/an) telles que la dorsale sud-pacifique qui présente une forte activité volcanique et une forme de dôme sans vallée axiale marquée,
- les dorsales intermédiaires (5 à 9 cm/an) telles que la zone RITA de la dorsale est-pacifique (21°N),
- les dorsales lentes (1 à 5 cm/an) telles que la dorsale médio-atlantique avec ses 2,5 cm/an de vitesse d'expansion moyenne et sa profonde vallée axiale.

La morphologie des dorsales, l'agencement des blocs rocheux et la nature même des assemblages minéralogiques constitutifs des roches varient selon ces vitesses d'expansion. Ainsi, dans le cas des dorsales rapides, l'agencement des blocs rocheux peut être considéré comme une superposition de couches rocheuses (basaltes – dykes - gabbros – péridotites), d'épaisseur assez régulière. Ce modèle a été présenté pour la première fois lors de la conférence PENROSE (1972) (Figure 1.2 (b)). Pour de telles dorsales, la forte activité géodynamique est soutenue par la présence, à faible profondeur (quelques km), d'un manteau fusionnant partiellement. La fusion partielle du manteau conduit le plus souvent à la formation de chambres magmatiques peu profondes (~1 km).

Au contraire, les dorsales lentes ne répondent pas au modèle PENROSE [Mével, 2003] : l'agencement des blocs rocheux est pour ainsi dire anarchique (Figure 1.2 (a)). Le découpage de l'axe de la dorsale par des failles transformantes est très prononcé et, au sein même des segments de quelques centaines de kilomètres, on observe de fortes différences lithologiques [Cannat et al., 1991]. De gigantesques blocs effondrés forment les flancs d'une vallée qui s'étend le long de l'axe de la dorsale. De nombreuses failles de grande extension, des plis et intrusions laissent penser que l'épaisseur de la croûte jeune, froide et rigide, contraint à une évacuation violente de la chaleur, épisodique et aléatoire. Les séismes sont fréquents. Souvent, de gigantesques blocs de péridotites affleurent, venus tout droit des profondeurs du manteau. Les chambres magmatiques se font plus rares, plus profondes.

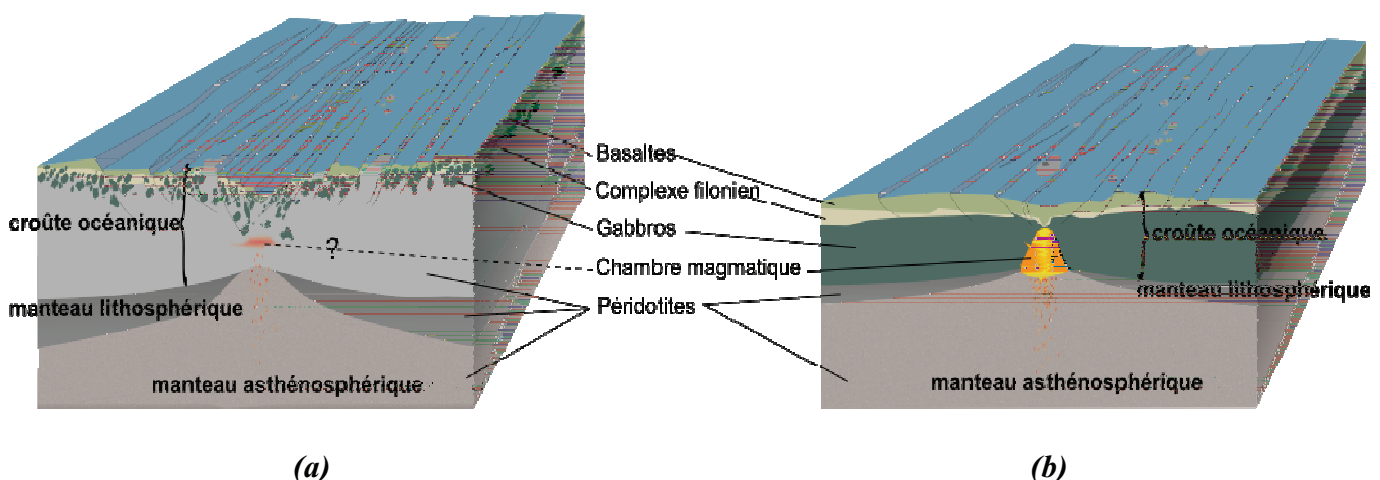


Figure 1.2 : Représentation schématique (a) d'une dorsale lente, et (b) d'une dorsale rapide.

Dès sa consolidation dans la zone axiale de la dorsale, la croûte océanique est immédiatement exposée au contact de l'eau de mer qui s'infiltre par toutes les failles et fissures, par tous les pores de cette croûte jeune. Ainsi se met en place la circulation hydrothermale : elle s'organise localement en systèmes ponctuels à l'échelle d'une dorsale, systèmes que l'on appelle sites hydrothermaux.

1.2.2. La découverte des systèmes hydrothermaux océaniques

En Mer Rouge, en 1948, 25 ans avant que les premiers sites hydrothermaux ne soient réellement observés, le navire suédois, l'Albatros, repérait des anomalies de température dans la colonne d'eau [Bruneau *et al.*, 1953], puis, d'autres campagnes relevèrent des anomalies de réflexion d'onde acoustique en 1966 [Swallow, 1969; Tooms *et al.*, 1973].

Des anomalies de température, de salinité, d'hélium, et de manganèse, seront mesurées dans la colonne d'eau, en 1976, à proximité du Galapagos Spreading Center (GSC) [Klinkhammer *et al.*, 1977; Lupton *et al.*, 1977]. Sur ce même axe avaient été découverts, 4 ans auparavant, des monts d'origine hydrothermale [Klitgord *et Mudie*, 1974].

Dans le même temps, les modèles de refroidissement par conduction de la croûte océanique étaient mis à mal, au niveau des dorsales océaniques, par les mesures de flux de chaleur : ces flux conductifs mesurés à proximité des dorsales étaient bien plus faibles que ceux estimés par les modèles. On soupçonnait qu'un phénomène convectif, faisant intervenir l'eau de mer, était à l'origine de ces anomalies [Lister, 1972].

Sur la dorsale médio-atlantique (MAR), c'est en 1972 que les premiers minéraux hydrothermaux et oxydes de manganèse ont été échantillonnés à 26°N, [Scott *et al.*, 1974; Rona *et al.*, 1975]. Ce site se révélera être le site actif de TAG [Rona *et al.*, 1984].

Mais c'est sur le Galapagos Spreading Center (GSC) que l'émission de fluide tiède (~30°C) a été décelée en premier (Programme FAMOUS). Des prélèvements hydrothermaux furent effectués, notamment à l'aide du submersible Alvin [Corliss J. B. *et al.*, 1979]. Edmond *et al.* (1979a,b ; 1982) publieront les premières analyses de ces fluides tièdes, car dilués, et en déduiront leurs température d'émission : 350°C.

Pendant l'année 1979, on découvrit l'existence des fumeurs noirs : le submersible Cyana permit l'observation de dépôts sulfurés impliquant l'existence d'une décharge hydrothermale à haute température au niveau du plancher océanique à 21°N, sur la dorsale est pacifique (EPR). Peu après et non loin, c'est à l'aide du submersible américain Alvin qu'on observait des événements actifs émettant un fluide noir à plus de 350°C [Edmond *et al.*, 1982; Von Damm *et al.*, 2003].

Dès lors, de nombreux sites ont été découverts, tous situés à proximité des axes de dorsale ou dans des bassins arrière-arc. Les programmes internationaux se sont multipliés pour financer la recherche et l'étude de ces sites cachés au fond des océans. Pour ne citer qu'eux, le programme européen AMORES est à l'origine de la découverte du site de Rainbow et a permis l'étude des sites de Menez Gwen ($37^{\circ}50'N$ – MAR) découverts auparavant par un groupe de chercheurs européens (dont l'Ifremer). Le programme FARA (France-USA) a permis de découvrir le site de Lucky Strike ($37^{\circ}17'N$ – MAR).

1.2.3. Principe général de l'hydrothermalisme, conséquence sur le transfert des flux de chaleur

Autour d'un site hydrothermal, la zone de pénétration de l'eau de mer dans la croûte, appelée zone de recharge, s'étend souvent sur plusieurs dizaines de kilomètres carrés ; ses frontières sont difficiles à déterminer. L'eau qui y pénètre circule ensuite parmi les massifs et blocs rocheux aux agencements chaotiques, entrecoupés de failles, compressés, plissés, fissurés sous l'action de forts contrastes thermiques.

En s'enfonçant sur plusieurs kilomètres dans la croûte, l'eau vient à la rencontre de cette chaleur interne que la terre, par ces gigantesques mouvements de convection mantellique, est amenée à évacuer. L'échauffement de l'eau provoque sa remontée en surface, conséquence de sa dilatation (Figure 1.3). Le principal moteur de la circulation est la dépendance de la masse volumique de l'eau à la température.

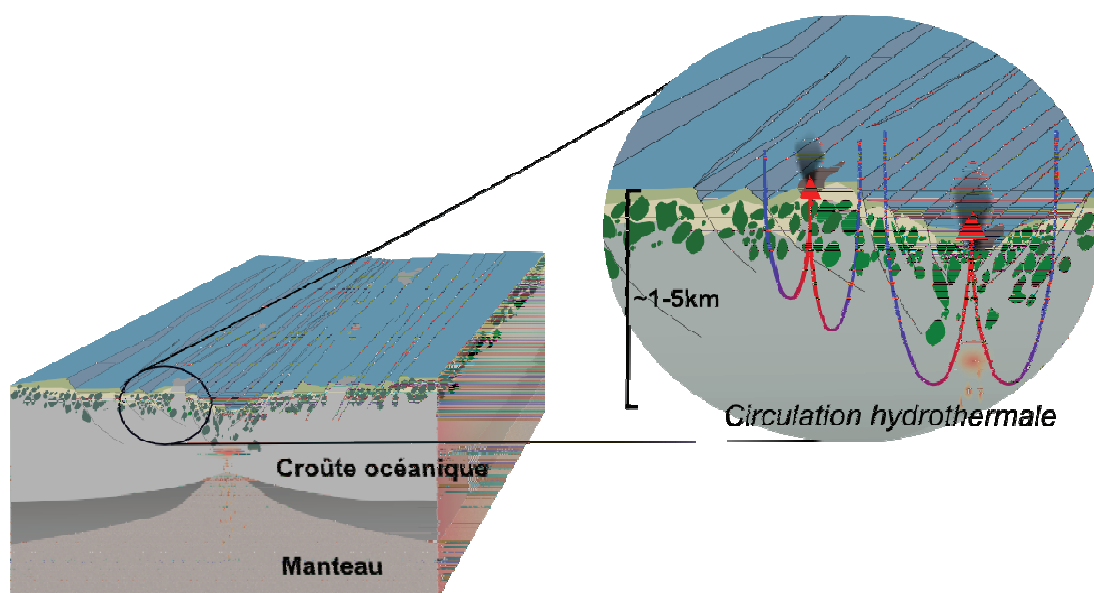


Figure 1.3 : Principe de la circulation hydrothermale. L'eau froide (flèches bleues) s'infiltre dans la croûte, se dilate en s'échauffant et remonte en surface en un écoulement focalisé (flèches rouges) et chargée en gaz, sels et métaux.

Le schématisme de la figure 1.3 ne doit pas faire oublier la difficulté de la description du fonctionnement exact des sites hydrothermaux. Ce fonctionnement est fortement tributaire du

contexte géodynamique (dorsale lente, rapide, bassin arrière arc, etc.) et de ses conséquences sur la profondeur du plancher océanique -ce qui conditionne le comportement thermodynamique de l'eau (sa viscosité, sa dilatabilité etc.)-, de la nature de la croûte et de ses propriétés physiques (porosité, perméabilité).

Cette eau, qui se déplace si vite (jusqu'à plusieurs mètres par jour) en comparaison des roches qui la contiennent et lui paraissent figées, peut emmagasiner une quantité de chaleur au moins égale à celle de la roche, pour une même masse. Elle devient alors un vecteur d'énergie efficace et prend le relais de la convection mantellique au niveau des dorsales. Ainsi, le long d'une dorsale, alors que le flux de chaleur moyen évacué est de l'ordre de 100 MW par kilomètre de dorsale, ce flux est de l'ordre de 1700 MW pour un site hydrothermal isolé (Baker et al., 2007). On conçoit donc aisément l'importance de la circulation hydrothermale dans le refroidissement des 60 000 km de dorsales que compte la terre.

1.3. Production d'hydrogène

Deux mécanismes de production d'hydrogène sont désormais bien identifiés au niveau des dorsales océaniques. Le premier est la thermolyse de l'eau : à haute pression, au contact d'une très forte chaleur, la molécule d'eau circulant dans la croûte océanique peut se dissocier en hydrogène et oxygène. Ce processus nécessite le contact direct de masse rocheuse à très haute température ($> 800^{\circ}\text{C}$) avec l'eau de mer, conditions qui se retrouvent lors d'éruptions volcaniques sous-marines par exemple.

Le second mécanisme fait intervenir les propriétés géochimiques des roches du manteau qui sont mises au contact de la circulation hydrothermale. Ces roches contiennent des minéraux devenus thermodynamiquement instables au fur et à mesure de leur remontée vers la croûte. Ces minéraux, olivines et pyroxènes, peuvent alors progressivement s'hydrater et former un minéral qui donnera son nom à la roche qui le contient : la serpentine. D'infimes quantités de fer sont libérées et se combinent à l'eau : de l'hydrogène est produit et un nouveau minéral précipite, la magnétite. Cet ensemble de réactions géochimiques est désigné par le terme de serpentinisation.

La thermolyse de l'eau nécessitant des températures de roche élevées et donc une activité magmatique intense, elle se rencontre principalement à proximité des dorsales rapides. Par contre, la serpentinisation des péridotites a lieu à des températures plus basses, inférieures à 350°C (ALLEN et SEYFRIED JR, 2004; CHARLOU et al., 2010; JANECKY et SEYFRIED JR, 1986; KLEIN et al., 2009; MCCOLLOM et BACH, 2009; MOODY, 1976). La remontée des péridotites nécessite un contexte géologique particulier ; une géodynamique de dorsale lente lui est propice. Sept sites produisant de l'hydrogène ont été découverts ces vingt dernières années sur la dorsale lente médio-atlantique. Certains, comme le site de Lost City (36°N), émettent des fluides blanchâtres, d'une température d'environ 100°C . D'autres, comme le site de Rainbow (30°N) émettent des

fluides noirs à hautes températures (d'environ 365°C).

Les nombreuses campagnes effectuées sur ces sites par des équipes américaines, françaises, russes ou européennes, ont permis de caractériser les fluides émis, plus rarement leur géologie profonde. L'Ifremer, en pointe dans le domaine des ressources hydrothermales océaniques, a été l'un des acteurs principaux des découvertes de ces dernières années, en particulier sur les sites de la dorsale médio-atlantique. De nombreuses questions ont été soulevées et chaque site offre son propre champ d'investigation.

1.4. Thèmes développés dans ce manuscrit

Ce manuscrit est issu d'un travail de thèse réalisé au Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA), cofinancé par l'Ifremer et le CEA. Il tente d'apporter des éléments de compréhension du fonctionnement d'un site hydrothermal médio-atlantique, producteur d'hydrogène, via l'utilisation de différentes méthodes de modélisations numériques. Ce document est divisé en 5 chapitres :

- Le chapitre 2 présente l'état des connaissances actuelles sur le site d'étude sélectionné, le site hydrothermal de Rainbow (36°14'N). Y sont soulevées les questions directrices de ce manuscrit, qui portent sur le fonctionnement thermique et hydraulique du site, et son fonctionnement géochimique. Dans l'ensemble du manuscrit, les résultats des simulations seront confrontés aux données de terrain exposées dans ce chapitre.
- Le chapitre 3 est consacré à la description du modèle thermo-hydraulique, de son développement et de sa validation, ainsi qu'à la description des outils numériques adoptés. Ce modèle couple les équations du transport thermique et de l'écoulement en milieu poreux, sans l'approximation de Boussinesq, en tenant compte de toutes les non-linéarités dues aux variations des propriétés des fluides en fonction de la pression et de la température. Son application à la modélisation du site de Rainbow est proposée sous la forme de deux articles, l'un publié dans le journal Computational Geosciences, l'autre en cours de soumission (GRL).
- Le chapitre 4, quant à lui, présente la modélisation géochimique et son couplage avec le modèle thermo-hydraulique. L'outil numérique ainsi développé est ensuite utilisé pour modéliser la production et le transport d'hydrogène dans le champ hydrothermal de Rainbow.
- Le chapitre 5 est une conclusion générale sur les travaux présentés et propose quelques perspectives possibles.

2. Sélection et description du site d'étude

2.1. Sélection du site d'étude parmi les sites de la dorsale médio-atlantique

La dorsale médio-atlantique sépare le plancher de l'océan Atlantique du Nord au Sud. Plusieurs points chauds ponctuent cette grande frontière intra-plaque : celui de l'Islande au nord par exemple, ou celui des Açores. La dorsale médio-atlantique est une longue succession de segments de vallées entrecoupées de failles transformantes et s'organise en un immense fossé d'effondrement (graben), large d'une dizaine de kilomètres et flanqué de falaises. Le fond de cette vallée, ou fossé axial, oscille entre 1000 mètres et 3000 mètres de profondeur. Malgré un faible taux d'expansion, d'environ $2,5 \text{ cm an}^{-1}$, qui en fait une dorsale lente, les volcans coniques alignés sur l'axe, les failles et fissures béantes, les éboulements, les intrusions de roches ultrabasiques (péridotites plus ou moins altérées) et de gabbros qui proviennent des profondeurs du manteau et de la croûte dont de gigantesques blocs affleurent en surface : tous témoignent d'une activité géologique intense.

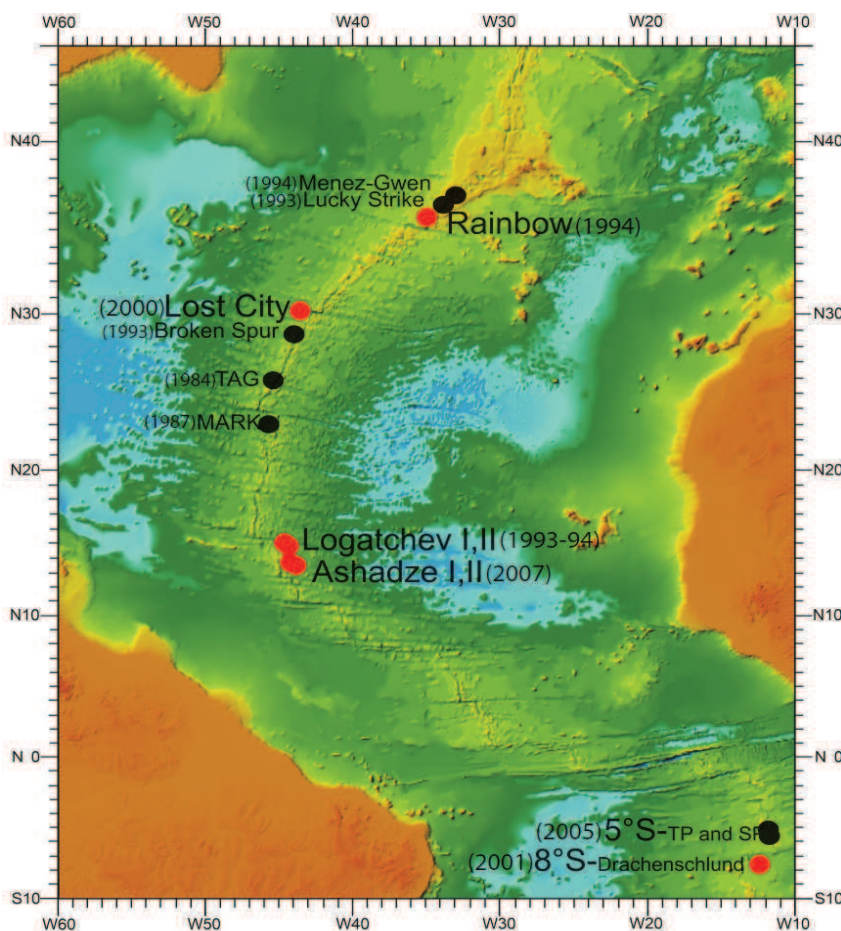


Figure 2.1 : Carte représentant la dorsale médio-atlantique et les sites hydrothermaux actifs de hautes températures découverts et explorés à ce jour. Les sites localisés par un rond noir correspondent à des sites de domaine basaltique. Les sites localisés par un point rouge sont des sites de domaine ultrabasique (péridotitiques) et produisent de l'hydrogène [Charlou et al., 2010]. Les dates de leurs découvertes sont indiquées entre parenthèses. Récemment, d'autres sites hydrothermaux ont été découverts plus au sud, vers 14°S . Ils ne sont pas représentés sur la carte (GERMAN et al., 2008; HAASE et al., 2009).

Les sites actuellement répertoriés et échantillonnés de la dorsale médio-atlantique sont présentés sur la figure 2.1. Ces sites hydrothermaux se situent à des profondeurs variables : le moins profond, Steinholl (63°N), n'est pas représenté sur la carte et se situe à 300 mètres de profondeur, alors que TAG, le site le plus profond exploré dans la partie Nord se situe à 3670 mètres de profondeur. Parmi la quinzaine de sites répertoriés sur cette dorsale, 7 émettent des

fluides à forte concentration d'hydrogène de façon pérenne. Ce sont les sites de Lost City, Rainbow, Ashadze I et II, Logatchev I et II et 8°S. Ces sites possèdent tous des indices de la présence de grandes quantités de péridotites au sein de leur socle crustal. La présence de ces péridotites laisse penser que le processus de serpentinisation (hydratation des péridotites) est à l'origine des fortes concentrations en hydrogène de ces sites.

Parmi ces sites, le site hydrothermal de Rainbow (36°13,80' N – 33°54,15' O) est actuellement le mieux contraint, en particulier d'un point de vue hydraulique. C'est sur ce site que porte donc notre étude.

2.2. Le site de Rainbow

C'est le panache océanique créé par les émissions du site de Rainbow qui fut d'abord découvert en 1994, lors de la campagne Charles Darwin 89-90 [German *et al.*, 1995; German *et al.*, 1996b], au sud de l'archipel des Açores. Une masse de particules hydrothermales fut détectée dans la colonne d'eau par un transmissomètre embarqué sur un sonar latéral TOBI (Towed Ocean Bottom Instrument) du centre océanographique de Southampton [German *et al.*, 1996a].

Des plongées CTD-néphélomètres (Conductivity Temperature Depth), complétèrent les premières identifications [Rudnicki *et al.*, 1995; German *et al.*, 1996a; German *et al.*, 1998] ainsi que les premières analyses chimiques de l'eau du panache océanique [Charlou *et al.*; Aballea *et al.*, 1998; Bougault *et al.*, 1998; Radford-Knoery *et al.*, 1998].

Le site a été pour la première fois localisé avec précision à 36°13,8' N–33°54,15' W, à 2300 mètres de profondeur, et ses fluides échantillonnés pendant la campagne FLORES en juillet et août 1997 (projet Européen AMORES) à l'aide du submersible de l'Ifremer, le Nautile. Il est situé sur le segment de dorsale AMAR, sur le flanc d'un massif rocheux (Figure 2.2), à l'intersection d'un système de failles non transformantes (N40) avec les failles de la dorsale (N00) [Fouquet *et al.*, 1998; Douville, 1999], en d'autres termes : au centre d'une discontinuité non-transformante qui coupe l'axe de la dorsale.

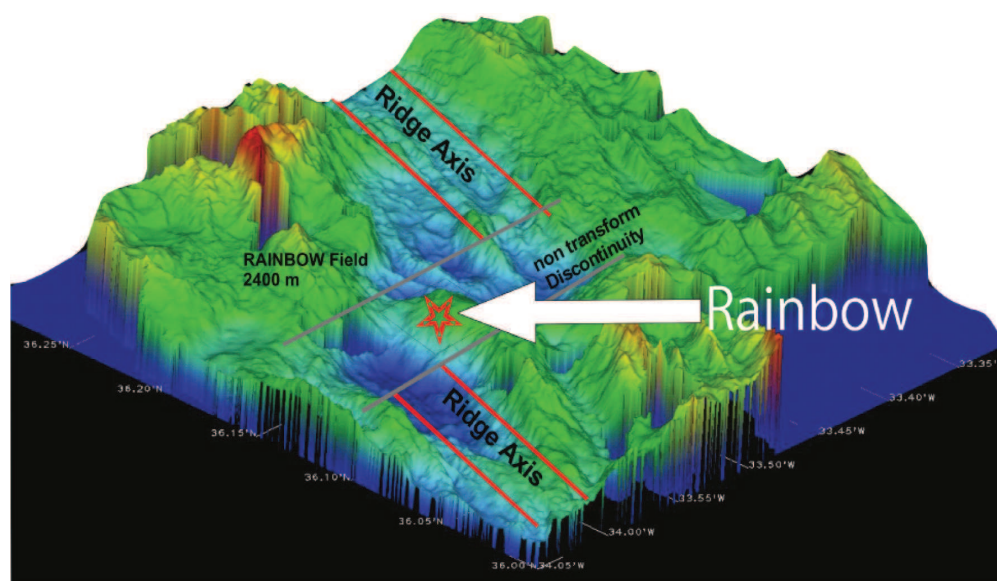


Figure 2.2 : Localisation du site de Rainbow : carte bathymétrique du segment AMAR (rapport de campagne FLORES 1997). Le site de Rainbow, représenté par une étoile rouge, est situé sur le flanc d'un mont qui émerge au sein d'une discontinuité non transformante (d'après [Charlou *et al.*, 2010]).

Depuis sa découverte, de nombreuses campagnes scientifiques ont permis de réaliser des

observations *in situ* et de prélever des échantillons de fluides et de roches (FLORES (1997), SEAHMA-1 (2002), SERPENTINE (2007), KNOX18RR (2008)).

2.2.1. Géologie du site

Le site est constitué d'un massif sulfuré de quelques dizaines de mètres d'épaisseur et possède une extension maximale d'environ 700 mètres dans l'axe Est-Ouest, et 500 mètres dans l'axe Nord-Sud [Marques et al., 2006]. Les cheminées actives et inactives du site sont réparties sur une surface plus petite, large de 100 mètres (N-S) et longue de 200 mètres (E-O) environ, en pente légère. La figure 2.3 montre la répartition des cheminées sur une carte topographique [Fouquet et al., 1998; Douville et al., 2002; Marques et al., 2006]. Cette faible surface est à mettre en relation avec l'âge estimé du site : $23\,000 \pm 1500$ ans [Kuznetsov et al., 2006]. Le ou les panaches de fluides hydrothermaux chauds qui alimentent ce site montrent donc une grande stabilité de leur localisation au cours du temps, même s'il faut garder à l'esprit que l'activité du site a pu être discontinue durant toute cette période [Kuznetsov et al., 2006]. Le site compte 10 cheminées actives de quelques centimètres de diamètre intérieur qui émettent en permanence des fluides noirs de hautes températures.

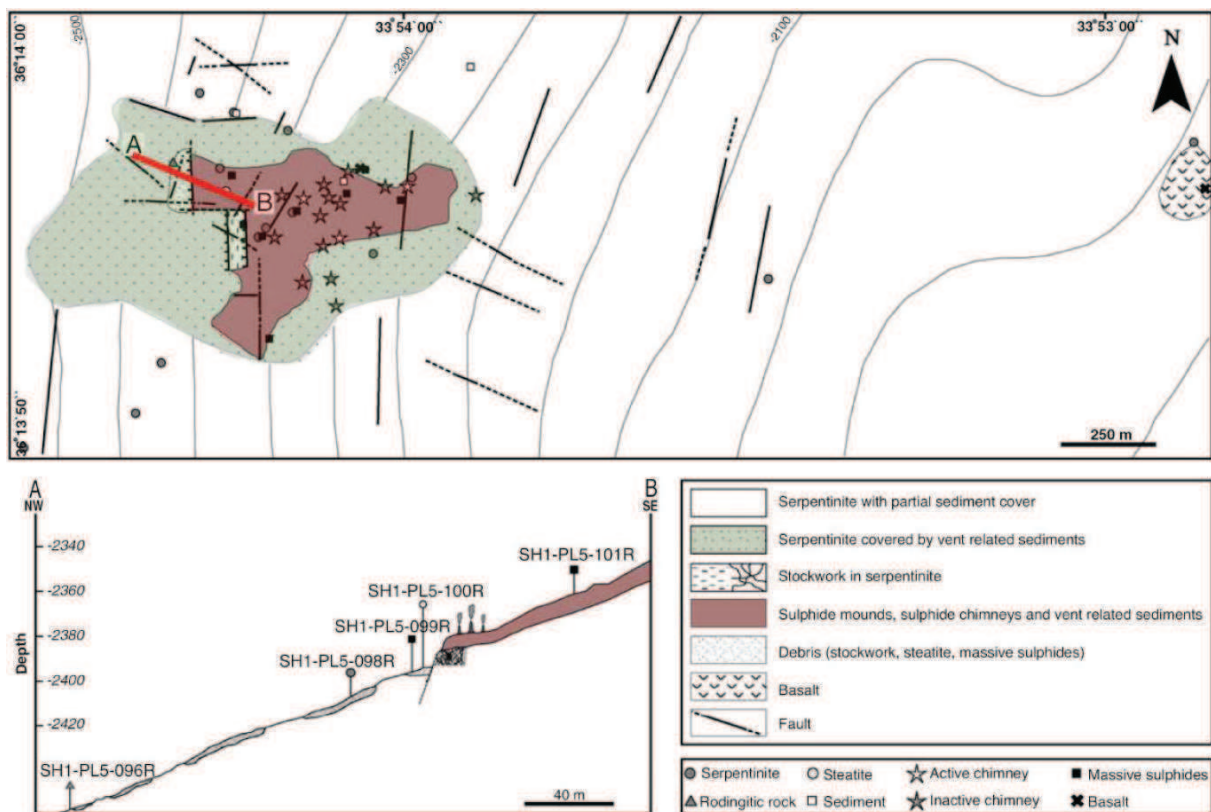


Figure 2.3 : Carte géologique simplifiée montrant la topographie locale du site, son extension et la localisation des cheminées actives et inactives. Coupe géologique (segment A-B sur figure a) traversant le champ de fumeurs (d'après [Marques et al., 2006]).

Les données sismologiques sont inexistantes pour ce site, et aucun forage ni aucune étude par des méthodes physiques (sismique réfraction par exemple) n'ont encore été réalisés à ce jour. La géologie profonde est donc assez mal contrainte. La profondeur d'une hypothétique chambre magmatique n'est pas connue précisément, pas plus que la morphologie ou même l'existence

d'une quelconque faille.

Cependant, la localisation du site, en plein cœur d'une région au contexte géologique favorable à l'exhumation de gigantesques blocs de roches profondes, la topographie des lieux, l'absence quasi totale de basaltes en surface [Marques *et al.*, 2006; Charlou *et al.*, 2010], la présence en grande quantité de péridotites altérées, et plus précisément d'un socle rocheux fortement serpentinisé, la texture même des serpentines prélevées, tous ces indices suggèrent que le site hydrothermal est positionné au sommet d'un diapir péridotitique en partie serpentinisé [Charlou *et al.*, 2010].

C'est avant tout à partir des mesures physico-chimiques effectuées sur les fluides hydrothermaux, à la bouche des fumeurs actifs, que la majorité des connaissances sur le fonctionnement du site ont été extraites.

2.2.2. Propriétés des fluides

Le tableau 2.1 rassemble les données des deux dernières campagnes d'échantillonnages et d'analyses des fluides hydrothermaux du site de Rainbow [Douville *et al.*, 2002; Charlou *et al.*, 2010; Seyfried Jr *et al.*, 2011]. Si l'instrumentation et les méthodes de prélèvement diffèrent légèrement d'une campagne à l'autre, ces prélèvements nécessitent toujours l'intervention d'un submersible dont les bras articulés viennent placer les instruments de prélèvement au centre de la bouche des cheminées actives (voir figure 2.4), là où les fluides sont les plus chauds, les moins dilués et le plus détériorants pour les instruments. Ces fluides sont émis par l'ensemble des fumeurs à des températures très élevées, d'environ 360°C.



Figure 2.4 : Photographie d'une cheminée du site de Rainbow dont un fluide noir chargé en particules s'échappe (source : Ifremer).

Les mesures brutes, réalisées à la bouche de chaque cheminée, sont fournies par le rapport de campagne SERPENTINE-2007, ou l'article de Seyfried *et al.* (2011). On constate une légère variation des mesures d'une cheminée à l'autre. Cependant, ces variations vont toutes dans le sens d'une dilution plus ou moins importante d'un même fluide hydrothermal avec l'eau de mer. En effet, lorsque les corrections de dilution sont apportées, on constate que tous les fumeurs du site émettent des fluides aux caractéristiques similaires [Douville *et al.*, 2002; Charlou *et al.*, 2010; Seyfried Jr *et al.*, 2011]. L'affirmation de la présence d'une seule et même source de fluides pour l'ensemble des fumeurs du site ne semble pas faire de doutes.

On note cependant que les corrections effectuées correspondent à de simples corrections linéaires (règle de trois). En pratique, ce type de corrections implique que l'on détecte au moins un

élément à concentration non nulle dans le fluide prélevé alors qu'il ne devrait normalement pas être présent dans le fluide hydrothermal. Douville et al. (2002) et Charlou et al. (2010) utilisent comme concentration de référence la concentration du magnésium (Mg) qui est donc sensée être nulle dans le fluide hydrothermal ($[Mg] = 53 \text{ mM/kg}$ dans l'eau de mer). Or, s'appuyant sur des mesures plus récentes, Seyfried et al., (2011) affirment que la concentration du magnésium n'est pas nulle dans le fluide hydrothermal non dilué. Ils préfèrent par conséquent choisir la concentration en sulfate (SO_4^{2-}) comme concentration de référence. Cela ne change en rien les caractéristiques globales du fluide, mais aura des conséquences sur notre étude, notamment sur la détermination de la nature des équilibres minéralogiques en profondeur. Ce point sera discuté au sous-paragraphe du paragraphe 2.2.3 sur l'origine de l'hydrogène.

On constate de plus que chaque campagne de mesures fournit des concentrations similaires à la campagne de mesures précédente. Ceci laisse supposer une stabilité dans le temps des caractéristiques des fluides émis, du moins pour les dix ans de mesures discontinues effectuées. Cette dernière constatation et l'unicité démontrée de la source de fluide hydrothermal permettent donc de décrire, pour ce site, un fluide hydrothermal dont les caractéristiques moyennées dans l'espace et dans le temps sont significatives d'un comportement physique et chimique global. On ne décrit ici que les caractéristiques qui ont servi à notre étude.

	pH (370°C/25°C)	T(°C)	SO ₄ (mM)	Li(μM)	B (μM)	Na (mM)	Mg (mM)	Al (μM)	Si (mM)
Rainbow ¹	- / 3,0	365	0	431±1	-	563±10	0	-	6,9
Rainbow ²	4,97 / 3,00	370	0	341±14	238±10	570± 11	1,65±0.5	2,9	7.3±0,3
Eau de mer	7,8	2	28,27	25	452	468	52,48	0,03	0,1

	Cl(mM)	K(mM)	Ca(mM)	Mn(mM)	Fe(mM)	Cu(μM)	Zn(μM)	Sr(μM)
Rainbow ¹	773±23	111,3±92,7	72,05±5,45	2,325±0,075	20,88±3,18	141,5±20,5	-	194,5±5,5
Rainbow ²	757± 3	19,8±0.4	67,7±1,4	1,8±0,07	22,2±0.9	~263	~257	179±7
Eau de mer	547	10,2	10,3	<0,01	<0,000001	<0,1	<0,1	84

	H ₂ (mM)	CH ₄ (mM)	C ₂ H ₆ (μM)	C ₃ H ₈ (μM)	CO(μM)	CO ₂ (mM)	H ₂ S(mM)	³ He/ ⁴ He x10 ⁵
Rainbow ¹	16/17	2,5/1,6	0,8	0,04	5	17	0	1,04
Rainbow ²	15,7± 0,4	-	-	-	-	30 (C total)	2,9±0.3	-
Eau de mer	0,0004	0,0003	-	-	0,3	2,3	0	0,136

Tableau 2.1 : Synthèse des concentrations des principales espèces dissoutes dans les fluides émis par les fumeurs du site hydrothermal de Rainbow.

¹ source : Charlou et al. (2010).

² source : Seyfried et al. (2011).

Le fluide hydrothermal du site de Rainbow possède un pH très faible d'environ 3,0 à 25°C (4,9 à 370°C). Sa concentration en chlorure de sodium (NaCl) est élevée ($[NaCl] = 4,42 - 4,69 \%$ en masse) comparée à celle de l'eau de mer ($[NaCl]_{\text{mer}} = 3,2\%$ en masse). Cette forte concentration en NaCl se traduit par une concentration en ions sodium de l'ordre de 553 à 581 mmol kg⁻¹, soit une augmentation de plus de 24% de cette concentration par rapport à l'eau de mer ($[Na^+]_{\text{mer}} = 468 \text{ mmol kg}^{-1}$). Les ions chlorure ($[Cl^-] = 750-780 \text{ mmol kg}^{-1}$) ont une concentration supérieure de 37±2% à celle de l'eau de mer ($[Cl^-]_{\text{mer}} = 547 \text{ mmol kg}^{-1}$). L'enrichissement en ions chlorures est donc beaucoup plus important que celui en ions sodium. De

plus, on constate un enrichissement en calcium, le rapport $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ passant de 0,019 pour l'eau de mer à 0,092 pour les fluides hydrothermaux de Rainbow. Le responsable de ces « anomalies » pourrait être une réaction d'albitisation qui consomme les ions sodium et remplace le calcium des réseaux cristallins [Gallant et Von Damm, 2006].

Les gaz sont principalement représentés par le dioxyde de carbone ($[\text{CO}_2] \sim 20 \text{ mmol kg}^{-1}$), le dihydrogène ($[\text{H}_2] = 15,7 \pm 0,4 \text{ mmol kg}^{-1}$) dont la concentration est 40 000 fois supérieure à celle de l'eau de mer, le méthane ($[\text{CH}_4] = 1,6\text{--}2,5 \text{ mmol kg}^{-1}$). L'hydrogène sulfuré existe en concentration assez faible : $[\text{H}_2\text{S}] = 2,9 \pm 0,3 \text{ mmol kg}^{-1}$. La concentration totale d'hydrogène est donc d'environ 20 mmol kg^{-1} .

Quelques éléments doivent attirer notre attention. Parmi ceux-ci, le fer total dissous ($[\text{Fe}]_{\text{dissous}} \sim 22 \text{ mmol kg}^{-1}$) possède une concentration 20 millions de fois supérieure à celle de l'eau de mer ($[\text{Fe}]_{\text{dissous, mer}} < 0,001 \text{ mmol kg}^{-1}$). A l'opposé, la concentration du bore dans le fluide hydrothermal ($[\text{B}] \sim 238 \mu\text{mol kg}^{-1}$) est environ deux fois plus faible que celle de l'eau de mer ($[\text{B}] \sim 452 \mu\text{mol kg}^{-1}$). Autre élément intéressant : la silice dissoute dans les fluides est en concentration élevée pour un site ultrabasique ($[\text{Si}(\text{OH})_4] = 6,9 \text{ mmol kg}^{-1}$). Enfin, le rapport $^3\text{He}/^4\text{He}$, égal à $1,04 \times 10^{-5}$, et la concentration en ^3He montrent un fort enrichissement typique des fluides hydrothermaux. De plus, les éléments traces, présentés dans le tableau 2.1 [Douville et al., 2002] constituent une signature supplémentaire de l'interaction eau hydrothermale-roches.

Cette description étant faite, que peut-on conclure sur le fonctionnement du site de Rainbow ?

2.2.3. Apport des données de terrain

Discussion a priori de la possibilité d'une séparation de phases

Dans le contexte d'une circulation hydrothermale, la séparation de phases correspond à la séparation, à partir d'une eau salée de composition homogène, d'une phase légère contenant moins de sel et d'une phase dense concentrant les sels [Bischoff et Rosenbauer, 1985; Bischoff et Rosenbauer, 1988; Butterfield et al., 1990; Von Damm et al., 2003; Geiger et al., 2005; Driesner, 2007; Driesner et Heinrich, 2007; Foustoukos et Seyfried, 2007; Coumou et al., 2009b; Lewis et Lowell, 2009a; b]. Cette séparation a lieu à mesure que la température du fluide augmente, ce qui diminue sa portance. On conçoit alors que plusieurs scénarii peuvent être envisagés, suivant les pressions et températures rencontrées :

- Aux faibles pressions, l'eau de mer liquide, lors de son écoulement, peut se vaporiser partiellement ou totalement ; les sels qu'elle contient se concentrent alors dans la phase liquide restante. Dans la phase liquide, la concentration des sels peut conduire au dépassement de la limite de solubilité ; une phase solide se forme : l'halite. Si cette phase solide est en contact avec une source de chaleur puissante, elle peut dépasser sa limite d'état solide (solidus) et fondre.
- L'eau de mer liquide peut aussi, à plus haute pression, lorsqu'elle s'échauffe, passer d'un état dense (masse volumique de l'ordre de 1000 kg m^{-3}) à très peu dense (masse volumique de 80 kg m^{-3}) de façon continue. Cette phase peu dense, peu porteuse, se

déleste des sels qu'elle contient et le devenir des sels devient identique à celui décrit précédemment.

On peut donc décrire un nombre fini de domaines thermodynamiques en fonction de la pression, de la température et de la salinité des fluides qui décrivent les coexistences possibles des phases du système $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$.

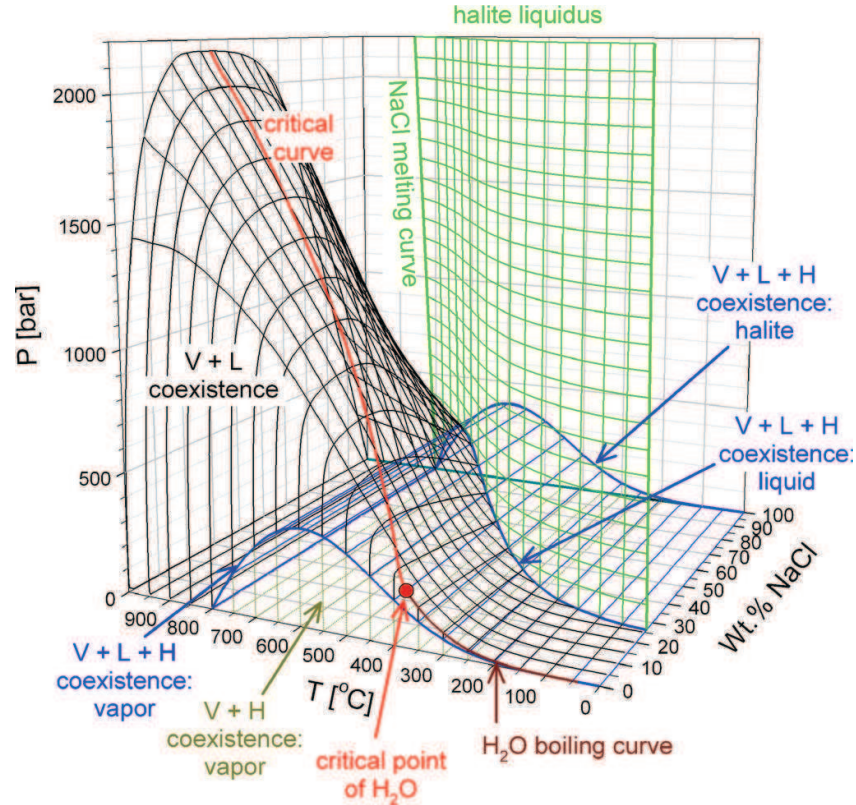


Figure 2.5: Diagramme de phase pression-température-%massique de chlorure de sodium (P-T-X) issu de Driesner et Heinrich (2007). V désigne la vapeur d'eau, L, l'eau sous forme liquide, H, le chlorure de sodium sous sa forme précipitée (halite). L'enveloppe noire sépare le domaine de coexistence de l'eau sous forme vapeur et liquide, le NaCl étant dissous et partagé parmi ces deux phases, du domaine liquide de l'eau salée. Cette enveloppe est traversée par une courbe rouge, constituée de l'ensemble des points critiques. Pour une composition saline donnée, au-delà du point critique correspondant, le passage de la vapeur au liquide se fait de façon continue (transition de phase homogène). L'enveloppe bleue sépare le domaine où l'eau sous forme vapeur et liquide coexiste avec le NaCl en partie précipité et en partie dissous. L'enveloppe V+H délimite le domaine de coexistence de la vapeur avec l'halite (hautes températures et faibles pressions). Enfin, l'enveloppe verte est l'enveloppe de solubilité de l'halite dans l'eau sous forme liquide ; elle se termine par la courbe de fusion de l'halite pour un système uniquement composé de NaCl.

Dans le cas de l'eau pure, le point critique est clairement défini par le couple température-pression ($T=373,976\text{ °C}$ et $P=220,6\text{ bars}$). Lorsque ce point critique est dépassé, on ne peut plus décrire de changement de phase hétérogène : le fluide passe d'un état proche de la vapeur à un état liquide (ou inversement) par une évolution isobarique ou isothermique sans discontinuité de ses propriétés thermodynamiques. Dans ce cas, on dit alors du fluide qu'il est « supercritique ». Si un changement de phase hétérogène est observé, on dit le fluide « subcritique ». Mais dans le cas du fluide hydrothermal, la concentration des sels dans le fluide influe sur la position du point critique du fluide en question. Or, du fait de la séparation de phases, la concentration des sels n'est pas la même partout dans le fluide. On peut alors se retrouver en domaine « supercritique »

pour un fluide dense qui concentre les sels et constater un changement de phase brusque dans un fluide moins dense à proximité. L'abus de langage est souvent fait, quand même, pour désigner des changements de phase à l'état supercritique (ou subcritique), autrement dit dans des régions du diagramme de phase où l'eau de mer serait à l'état supercritique (ou subcritique).

Les fluides de sortie du site de Rainbow possèdent des concentrations en ions chlorure et sodium très supérieures aux concentrations de l'eau de mer. Les hautes températures des fluides de sortie ont conduit la plupart des auteurs à conclure à la présence d'une séparation de phases [Douville et al., 2002; Charlou et al., 2010; Seyfried Jr et al., 2011]. Charlou et al. (2010) se sont appuyés sur les travaux de Bischoff et Rosenbauer (1985, 1988) et Bischoff (1991) afin de déterminer la profondeur et la température de séparation de phases nécessaires pour obtenir la salinité des fluides émis à Rainbow. En supposant que les concentrations en ions chlorures varient peu dans le panache de remontée du fluide – ce qui revient à dire que l'influence de la diffusion-dispersion des sels est supposée négligeable dans le panache, et c'est au premier abord très discutable (voir article 1)-, Charlou et al. (2010) estiment que la séparation de phases a lieu à 1400 mètres sous la croûte (~370 bars) et 430°C. À ces températures et profondeurs, les propriétés des phases qui circulent varient de façon continue, d'une phase à l'autre ; on dit du fluide qu'il est en domaine « supercritique » [Charlou et al., 2010].

Seulement, aucune émanation de fluide peu chargé en sel n'a été détectée autour du site depuis sa découverte. On peut imaginer quatre raisons à cela :

- On peut imaginer une émission périodique de fluide chargé en sel et issu d'une couche de saumure d'une épaisseur de plusieurs centaines de mètres, qui s'accumule au fur et à mesure de la circulation hydrothermale. Ce comportement est observé dans les simulations de séparation de phases les plus récentes [Coutou et al., 2009b].
- Dans ces mêmes simulations numériques, le refroidissement du site, sa mort en quelque sorte, peut aussi conduire à l'évacuation de la phase saumure par un fluide devenu plus froid et plus porteur.
- La phase peu dense serait captée au sein du système, par un réseau de failles qui permettrait son évacuation à distance du site. Cette distinction des chemins pris par les deux phases conjuguées (denses et peu denses) a été observée sur les sites Ashadze I et II [Charlou et al., 2010]. La phase peu dense pourrait aussi ne jamais sortir, et être en grande partie incorporée dans les roches lors de leur hydratation.
- L'augmentation de la concentration en sel serait due à la consommation de l'eau lors de l'interaction de cette eau avec la roche, en amont de la circulation, dans la zone de recharge [Seyfried Jr et al., 2011].

Les dimensions du site

McCaig et al. (2007) ont décrit un modèle d'altération géochimique intégrant les concentrations et rapports isotopiques de l'oxygène et du strontium ainsi que les concentrations en éléments traces d'échantillons de roches prélevés lors du forage d'un site hydrothermal fossile à

15°45'N [MacLeod et al., 2002]. La transposition de ce modèle au site de Rainbow suggère que ces concentrations en éléments traces [Douville et al., 2002] sont issues d'une circulation hydrothermale qui répond aux critères suivants : la circulation est fortement « chenalisée », le fluide hydrothermal circule au sein d'une faille constituant une interface entre roches ultrabasiques et basiques (gabbros) et l'ensemble de la circulation doit être d'une dimension anormalement faible, de l'ordre de 4 à 6 kilomètres.

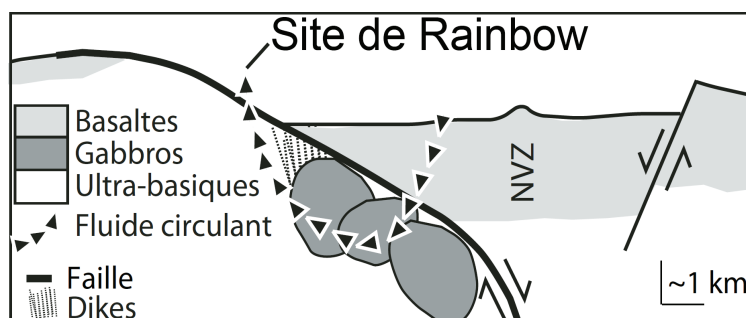


Figure 2.6 : Schéma du modèle de circulation hydrothermale déduit du modèle géochimique développé par McCaig et al. (2007). La circulation se fait sur une distance très courte (4 à 6 km) et implique l'existence d'une faille, sorte de chenal à l'interface entre gabbros et serpentines.

Discutons tout de suite et brièvement du schéma présenté en figure 2.6 [McCaig et al., 2007]. De nombreux indices montrent la présence d'une serpentinisation très active sur le site de Rainbow (voir sous-paragraphe présence de la serpentinisation et d'hydrogène) et cette serpentinisation ne peut avoir lieu efficacement à des températures supérieures à 350°C. Or, les fluides de Rainbow sortent à plus de 360°C des cheminées. Le modèle de McCaig et al. (2007), du moins le schéma qu'il en a déduit pour la circulation de Rainbow, paraît donc en partie inexact puisqu'il place l'interaction du fluide avec les péridotites dans la colonne de remontée.

Ce modèle est aujourd'hui repris en partie par Seyfried et al. (2011) qui défendent l'idée de la présence d'intrusions gabbroïques qui expliquerait :

- le faible pH mesuré à Rainbow (pH=4,97 à T=370°C); alors que les réactions de serpentinisation conduisent à des pH plus élevés à haute température, de l'ordre de 6 [Klein et al., 2009; McCollom et Bach, 2009; Marcaillou, 2011; Seyfried Jr et al., 2011],
- la présence d'une quantité non nulle de magnésium, au contraire des ions sulfates qui sont réduits par l'hydrogène à ces hautes températures [Seyfried Jr et al., 2011],
- la stabilité temporelle des concentrations de l'hydrogène [Douville et al., 2002; Charlou et al., 2010; Seyfried Jr et al., 2011].

La présence d'une faille qui canaliserait la circulation reste encore à prouver.

Charlou et al. (2010) ayant estimé la profondeur (1400 m) et la température (430°C) de séparation de phase, il semble alors possible de relier la profondeur de cette séparation de phases à la profondeur de l'écoulement puisque toutes les simulations numériques, réalisées avec ou sans prise en compte de la salinité du fluide, et les modèles de « fluxibilité » [Jupp et Schultz, 2000] montrent que les isothermes supérieures à 400°C restent confinées dans la couche limite de l'écoulement, donc à proximité de la source de chaleur. Cette approche peut conduire à une erreur de profondeur d'une centaine de mètres, suivant les simulations. Cette erreur reste toutefois

négligeable au vu des dimensions de la circulation.

Estimation des flux

L'hélium 3 (^3He) est un traceur efficace de l'activité hydrothermale car conservatif et seulement affecté par des phénomènes physiques. Il est d'une origine primordiale, et il est présent en grande quantité dans les couches géologiques profondes (manteau, lithosphère) et est au contraire peu présent dans la croûte. Lors du contact entre le fluide hydrothermal et les roches provenant plus ou moins directement du manteau, l' ^3He est massivement transféré des roches vers le fluide. En conséquence, les fluides hydrothermaux peuvent être enrichis d'un facteur 1000 à 10 000 par rapport à l'eau de mer [Jean-Baptiste et al., 1998; Jean-Baptiste et al., 2004].

Le site de Rainbow est situé sur le flanc Nord-Ouest d'un mont balayé par un courant marin de direction et de sens invariants. Les fluides émis par les fumeurs du site sont transportés horizontalement par le courant vers une sorte de chenal au nord du site (figure 2.7) où il est possible d'en mesurer la concentration sur toute la section de l'écoulement dans lequel l'hélium est transporté [Thurnherr et Richards, 2001; Jean-Baptiste et al., 2004].

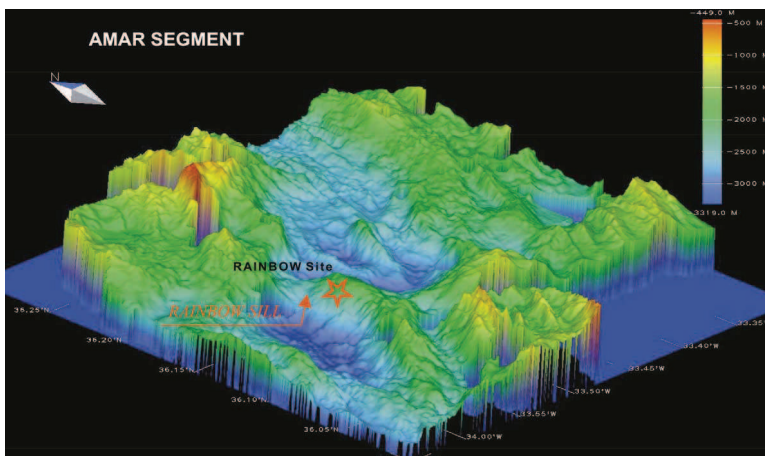


Figure 2.7 : Carte bathymétrique du site de Rainbow. La flèche rouge repère la gouttière formée par les flancs de la dorsale et qui recueille le flux d'eau qui balaye horizontalement le site (source : Ifremer).

Jean-Baptiste et al. (2004) en ont déduit une estimation du flux massique de fluide chaud ($\sim 360^\circ\text{C}$) égal à $490 \pm 220 \text{ kg s}^{-1}$. En tenant compte des températures et des masses volumiques des fluides de sortie du site de Rainbow ($T \sim 360^\circ\text{C}$ et $\rho \sim 700 \text{ kg m}^{-3}$), ce flux massique correspond à un flux de chaleur évacuée par le site d'environ $1,32 \pm 0,6 \text{ GW}$. Cette valeur de flux est en bon accord avec les estimations pour des sites de dorsale lente qui donnent une valeur moyenne de $1,7 \text{ GW}$ [Baker, 2007].

Présence de la serpentinisation et d'hydrogène

Les fortes concentrations en hydrogène ($\sim 20 \text{ mmol kg}^{-1}$) ont souvent été interprétées comme le résultat d'une activité d'altération des roches ultrabasiques constitutives du socle rocheux sur lequel reposerait le site de Rainbow. Cette serpentinisation intense aurait lieu à des températures inférieures à 350°C [Moody, 1976; Janecky et Seyfried Jr, 1986; Charlou et al., 2010], et même en dessous de 270°C [Allen et Seyfried Jr, 2004; Klein et al., 2009; McCollom et

Bach, 2009; Charlou et al., 2010]. Nombreux sont les indices de la présence de cette serpentinisation. Un premier indice est la forte présence de roches serpentinisées et l'absence quasi totale de basaltes en surface à proximité et sur plusieurs kilomètres autour du site [Marques et al., 2006; Charlou et al., 2010]. Un second indice est la faible concentration des fluides de sortie en bore [Douvillie et al., 2002; Seyfried Jr et al., 2011], ce qui est cohérent avec l'observation expérimentale d'une incorporation du bore lors de l'hydratation des péridotites [Seyfried Jr et Dibble Jr, 1980; Schmidt et al., 2007; Seyfried Jr et al., 2011]. Un troisième indice est la valeur des rapports isotopiques du néodyme (Nd) qui ont été mesurés dans des échantillons prélevés sur le massif sulfuré du site [Marques et al., 2006]. Ces dépôts sulfurés acquièrent la signature isotopique du fluide hydrothermal dont ils dérivent. Grâce à l'étude de ces rapports isotopiques du néodyme, Marques et al. (2006) montrent que les dépôts sulfurés ont une signature qui provient de l'altération en profondeur d'une péridotite identique à celle qui est à l'origine des serpentines prélevées sur le site, et ce, bien que la présence d'une source de chaleur en profondeur, probablement magmatique, modifie légèrement les signatures.

Cependant, les études expérimentales [Martin et Fyfe, 1970; Marcaillou, 2011; Marcaillou et al., 2011] et la modélisation [Klein et al., 2009; McCollom et Bach, 2009] des réactions de serpentinisation semblent prouver que ces réactions sont cinétiquement et thermodynamiquement fortement inhibées au-delà de 350°C. Or, les fluides de sortie de Rainbow possèdent des températures supérieures à 360°C. Plus en profondeur, ces fluides doivent donc atteindre des températures au moins supérieures à 360°C, voire 400°C ou plus [Jupp et Schultz, 2000; Driesner, 2010]. Le caractère exothermique ne peut pas expliquer une telle augmentation de température [Lowell et Rona, 2002; Allen et Seyfried Jr, 2004; Emmanuel et Berkowitz, 2006]. Donc, aux hautes températures rencontrées par le fluide hydrothermal, des assemblages minéralogiques stables différents de ceux usuellement admis comme étant à l'origine de l'hydrogène doivent influencer sur les caractéristiques chimiques de ce fluide.

Par ailleurs, à ces pressions et températures (~350°C, ~350 bars), les pH les plus acides auxquels peuvent conduire les réactions de serpentinisation sont de l'ordre de 5,5 – 6 [McCollom et Bach, 2009]. Comment alors expliquer la faible valeur du pH des fluides de sortie (4,97 à 370°C), et comment expliquer les concentrations élevées en silice dissoute dans les fluides de sortie ? Les concentrations en silice dissoute (SiO_2^-) dans les fluides de sortie de Rainbow sont en effet bien supérieures à celles issues de l'hydrolyse de l'olivine [Wetzel et Shock, 2000; Allen et Seyfried Jr, 2003], alors qu'elles sont bien plus faibles que celles typiquement retrouvées dans les fluides de sortie des sites hydrothermaux basaltiques [Seyfried et Ding, 1995; Wetzel et Shock, 2000; Allen et Seyfried Jr, 2003].

L'hypothèse de la présence d'intrusion gabbroïque [McCaig et al., 2007] apporte une cohérence à ces paradoxes. L'hydrogène serait alors en partie produit par l'altération des gabbros conduisant à la formation de magnétite [Seyfried Jr et al., 2011]. Selon Seyfried et al. (2011), cette hypothèse est renforcée par la présence de magnésium et d'aluminium dans les fluides [Douvillie et al., 2002; Seyfried Jr et al., 2011] : la présence de ces deux éléments permet d'imaginer un équilibre minéralogique incluant la chlorite, un des possibles produits d'altération des gabbros à ces pressions et températures.

On fera donc l'hypothèse dans ce manuscrit que c'est une succession d'interactions en milieu

ultrabasique (péridotitique) et basique (gabbroïque) qui est à l'origine des caractéristiques des fluides de sortie. Reste à savoir dans quelles proportions l'un ou l'autre de ces équilibres influent. Dans l'un ou l'autre de ces cas, c'est toujours la formation de magnétite (Fe_3O_4) qui est à l'origine de la production d'hydrogène.

2.3. Conclusion : intérêt de la modélisation

La modélisation consiste à appliquer des lois physiques ou chimiques, exprimées mathématiquement, à des systèmes naturels mal connus dans le but d'en comprendre au mieux le comportement. Cette modélisation ne peut apporter que des éléments de réponse au problème qu'on lui propose, en testant différents *scenarii* dont elle permet de confirmer ou d'infirmer les hypothèses de départ.

La modélisation possède de très nombreuses limites que l'on pourrait énoncer comme suit (la liste n'est pas exhaustive) :

- Par principe, l'application des lois physiques suppose une analogie du système méconnu avec un système connu. Or, dans le cas des systèmes hydrothermaux océaniques, le manque de données est flagrant.
- De même, les problèmes d'échelle d'observation obligent à moyenner les comportements aux petites échelles en espérant ne pas modifier le comportement global du système. On extrapole des lois simples sur des systèmes complexes.
- Enfin, les techniques même de résolutions des équations du modèle peuvent introduire des erreurs purement numériques (instabilités des schémas, non respect des principes de conservation, etc...). Elles sont aussi consommatrices en temps de calculs et obligent souvent à simplifier les lois physiques utilisées.

Prendre tout résultat brut de simulation numérique pour argent comptant paraît donc être hasardeux. Il faudra toujours rester prudent quant aux résultats obtenus.

Ceci étant dit, à l'aide d'un modèle thermo-hydraulique dédié à la modélisation de la circulation hydrothermale, on se propose donc d'apporter des éléments de réponses aux questions suivantes :

- La modélisation numérique peut-elle permettre de simuler un système hydrothermal ne possédant qu'une seule zone de décharge traversée par un fluide hydrothermal d'une température supérieure à 370°C et constituant un flux massique de l'ordre de 500 kg s^{-1} [Jean-Baptiste et al., 2004; German et al., 2010] ?
- Cette circulation peut-elle être de faibles dimensions [McCaig et al., 2007] ?
- Cette circulation doit-elle être « chenalisée » [McCaig et al., 2007] ?
- L'estimation des 1400 mètres de profondeur de circulation est-elle plausible [Charlou et al., 2010] ?

Le couplage de ce modèle thermo-hydraulique avec un modèle géochimique dédié à la modélisation de la serpentinisation devrait apporter des éléments de réponses aux interrogations suivantes :

- Dans quelle mesure la serpentinisation peut-elle être responsable des caractéristiques des fluides de sortie sur le site de Rainbow, et, en particulier, de leur forte concentration en hydrogène?
- Quelle est la masse d'hydrogène produite par le site ? Est-elle supérieure au calcul simple « Flux massique focalisé \times $[H_2]_{\text{sortie}}$ » ?

3. Modélisation thermo-hydraulique

3.1. Le site hydrothermal de Rainbow : but de la modélisation

Le site de Rainbow est donc le site dont on peut contraindre le plus les modèles de circulation. Son flux massique a été estimé à $490 \pm 220 \text{ kg s}^{-1}$ [Jean-Baptiste *et al.*, 2004; German *et al.*, 2010]. La température de ses fluides de sortie est commune à bon nombre de sites hydrothermaux hôtes de fumeurs noirs actifs ($360 - 370^\circ\text{C}$) [Douville *et al.*, 2002; Charlou *et al.*, 2010; Seyfried Jr *et al.*, 2011].

L'épaisseur de la zone d'écoulement peut elle aussi être estimée : selon Charlou *et al.* (2010), la séparation de phases qui explique la forte densité des fluides émis par le site aurait lieu à environ 380 bars et 430°C . Or, la plupart des modèles numériques prenant en compte le transport de l'eau salée ou de l'eau pure montrent qu'à ces pressions l'isotherme de 400°C du fluide qui circule reste confinée à proximité de la source de chaleur [Jupp *et Schultz*, 2000; Coumou *et al.*, 2006; Coumou *et al.*, 2009a; Coumou *et al.*, 2009b; Lewis *et Lowell*, 2009a; b]. La source de chaleur qui anime le site pourrait donc se trouver à environ 1400 mètres de profondeur sous le champ actif de Rainbow.

Malgré tout, de nombreux points restent à éclaircir : quelle est l'extension de la zone de recharge de l'écoulement ? Y a-t-il un chemin préférentiel d'écoulement comme le suppose McCaig (2007) ? Quelle est la taille de la zone de réaction permettant d'obtenir de si grandes quantités d'hydrogène ? Quels sont les flux d'eau qui traversent les roches ? La source de chaleur est-elle une chambre magmatique ? Cette chambre est-elle toujours alimentée ?

La modélisation peut apporter des éléments de réponses à ces questions. La première étape de la modélisation hydraulique du site consiste en une simplification méthodique *a priori* du milieu géologique, de l'état thermodynamique des fluides, de la description du transfert thermique entre la source de chaleur, les fluides et la matrice poreuse dans laquelle ils circulent.

3.2. Simplifications du système pour la modélisation

3.2.1. Simplification géologique du milieu fracturé et hydrogéologique

Du fait de l'activité géologique de la croûte sur laquelle repose le site de Rainbow, le milieu poreux étudié est évidemment un milieu fracturé. Pour autant, afin de modéliser un site hydrothermal océanique aussi actif, adopter une approche mathématique de milieu fracturé prenant en compte les fissures une à une, dont la formalisation mathématique et l'application au domaine numérique sont complexes, paraît hasardeux, voire contre-productif. En effet, ce type d'approche implique une certaine connaissance de la localisation et de l'orientation des failles organisant l'écoulement. Or, les indices géologiques de surface (plis, nature des roches extrudées) n'offrent pas de certitudes quant à l'orientation des fissures des roches exposées à l'écoulement hydrothermal, et les quelques failles et crevasses observées en surface ne donnent pas

d'information sur leurs extensions éventuelles en profondeur [Marques et al., 2006; Charlou et al., 2010]. De plus, aucun forage n'a pour l'instant été réalisé à proximité du site de Rainbow, pas même sur les segments de dorsale directement adjacents au site. Enfin, ajouter à la complexité thermodynamique du système une formalisation impliquant une multitude de vitesses caractéristiques reste problématique d'un point de vue numérique. En effet, l'écoulement modélisé subit de forts contrastes de températures. Lors des simulations, son comportement est fortement lié à la prise en compte de tous les paramètres thermodynamiques qui décrivent l'état de l'eau et de son écoulement (dilatabilité, compressibilité, masse volumique, viscosité, capacité thermique) [Wilcock, 1998; Coumou et al., 2006]. Modéliser un tel écoulement nécessite l'emploi d'un maillage fin (de l'ordre du mètre carré à la centaine de mètres carrés, voir Article 1, paragraphe 3.6.2) et de petits pas de temps (quelques milliers de secondes) [Coumou et al., 2006]. Or, cet écoulement possède une grande extension spatiale (plusieurs kilomètres) et temporelle (plusieurs milliers d'années). Un modèle de circulation s'appuyant sur une approche de perméabilité homogénéisée nécessite donc déjà, sous cette forme la plus simple, un schéma numérique précis et stable, dont l'application est coûteuse en temps calculs. L'ajout de la prise en compte des fractures et fissures de la roche n'en compliquerait que plus la mise en place pour un résultat à la fiabilité discutable. Car enfin, il n'existe pour l'instant pas, à notre connaissance, de données issues d'expériences numériques permettant la validation d'un modèle d'écoulement en milieu fracturé pour des systèmes hydrothermaux de dorsale océanique lente.

La modélisation par milieu continu équivalent est, quant à elle, valide tant que l'espacement entre les fissures reste suffisamment petit : le comportement hydraulique du milieu fracturé doit être comparable à celui d'un milieu poreux granulaire [Freeze et Cherry, 1979]. Dans cette approche, pour un volume de roche suffisamment grand – le volume élémentaire représentatif (VER) d'un milieu fracturé est toujours bien plus grand que le VER d'un milieu poreux – on peut déterminer un tenseur de perméabilité équivalent qui permet de reproduire le comportement hydraulique effectif de la roche fracturée (son anisotropie s'il y a lieu) [Oda, 1986; Fournio, 2005]. Ces modèles équivalents sont-ils applicables à la modélisation de la circulation hydrothermale ? Prenons l'exemple du modèle de milieu continu équivalent de Snow (1968). Pour un milieu poreux idéal dont les fissures sont parallèles et planes, cet auteur a proposé une formule reliant les caractéristiques des fissures (nombre par unité de longueur N [$1/L$], espacement des fissures b [L]) et la perméabilité intrinsèque équivalente du milieu poreux [L^2] :

$$k = N b^3 / 12. \quad (3.1)$$

Cette relation n'est valide que si l'écoulement est laminaire dans les fissures, puisqu'elle procède d'une simplification de la loi de Navier-Stokes en écoulement laminaire. Or, les perméabilités équivalentes généralement estimées lors des simulations d'écoulement hydrothermaux de dorsales océaniques sont de l'ordre de 10^{-15} à 10^{-12} m² [Germanovich et al., 2000; LOWELL et al., 2004; Coumou et al., 2006; Coumou et al., 2009a; Lewis et Lowell, 2009b], voire 10^{-10} m² [Germanovich et al., 2001]. Par ailleurs, les valeurs des porosités le plus souvent employées oscillent entre 0,01 et 0,1 [Coumou et al., 2006; Lowell et al., 2008; Lewis et Lowell, 2009b]. On déduit de la relation (3.1) la largeur b des fissures du modèle de Snow (1968) appliqué à nos simulations :

$$b = [12 k / (N \times b)]^{0.5}. \quad (3.2)$$

Le produit $N \times b$ est égal à la porosité du milieu poreux équivalent. Dans le cas le plus défavorable pour la validation de l'hypothèse d'écoulement laminaire (perméabilité très grande, la perméabilité la plus grande que nous utiliserons par la suite est $k=10^{-12} \text{ m}^2$, et porosité très petite ($\phi = 0,01$)), on obtient :

$$b = 3,46 \times 10^{-5} \text{ m.} \quad (3.3)$$

Cette valeur devient donc la longueur caractéristique de l'écoulement, dimension nécessaire au calcul du nombre de Reynolds, noté Re , et défini par :

$$Re = \rho \times U \times b / \mu, \quad (3.4)$$

où U est la vitesse au sein de la fissure. Dans nos simulations, la valeur maximale de la vitesse de Darcy est de l'ordre de 10^{-5} m s^{-1} , donc de 10^{-3} m s^{-1} pour la vitesse réelle du fluide dans la fissure. Dans les conditions de pressions et de températures des écoulements hydrothermaux étudiés ici, la valeur minimale de la viscosité cinématique ($\nu=\mu/\rho$) est supérieure à $10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (**voir annexe I**). Le calcul du nombre de Reynolds donne :

$$Re = 0,3. \quad (3.5)$$

L'hypothèse d'un régime laminaire ($Re < 1$) traversant les fissures du modèle de Snow (1968) est donc vérifiée. Enfin, on peut aisément calculer l'espacement entre chaque fissure parallèle: dans le cas défavorable où la porosité du milieu poreux est de 0,01, cet espacement est de l'ordre de 1 à 3 mm. Cette valeur d'espacement est encore trente fois inférieure si l'on effectue les mêmes calculs pour une porosité de 0,1, valeur de porosité qui sera utilisée dans toute la suite du manuscrit. Ces dimensions (largeur et espacement des fissures) sont très faibles et, associées au caractère apparemment laminaire de l'écoulement hydrothermal étudié, le modèle de Snow (1968) est donc bien applicable à notre étude, bien qu'extrêmement schématique.

C'est donc l'approche par homogénéisation locale des perméabilités qui a été retenue pour l'étude hydrogéologique du site de Rainbow. Le modèle de Darcy est valable puisque le nombre de Reynolds de l'écoulement est inférieur à 1. Notons qu'au vu des simplifications fortes déjà admises et du manque de données, traiter d'une quelconque anisotropie du champ de perméabilité n'aurait pas de sens.

Enfin, s'appuyant sur l'approche des milieux continus équivalents, certains auteurs ont proposé des relations de dépendance de la perméabilité en fonction de la température [Germanovich et al., 2001], de la profondeur [Anderson et al., 1985], du colmatage des pores lié à la précipitation de carbonate ou d'anhydrite [Fontaine et al., 2001; Lowell et Yao, 2002], ou encore de l'avancée d'un front de serpentinisation au sein des péridotites [Rudge et al., 2010]. Ces dépendances plus ou moins empiriques engendrent par essence des variations temporelles de la perméabilité. Or, le but de notre étude est avant tout de savoir quelles caractéristiques du champ de perméabilité du site de Rainbow sont prépondérantes dans l'obtention des données de terrain actuelles. Les données mesurées sous-entendent une stabilité temporelle des caractéristiques physico-chimiques des fluides de sortie du site, le champ de perméabilité dont les valeurs restent à déterminer est donc ici considéré comme un champ permanent.

3.2.2. Simplifications thermodynamiques

Le site de Rainbow se situe à environ 2300 m de profondeur, ce qui correspond à une pression légèrement inférieure à 235 bars. Le fluide hydrothermal émis par les fumeurs du site est particulièrement enrichi en NaCl dissous. Ceci ne laisse aucun doute sur la présence d'une séparation de phases en profondeur, probablement vers 1400 m, à proximité de la source de chaleur qui active le site (voir parties 2.2.3 et 3.6.2 pour discussion). Or, à ces pressions et températures, les modèles décrivant l'état thermodynamique de l'eau de mer montrent que le fluide hydrothermal a dépassé le point critique de l'eau de mer [Geiger *et al.*, 2005; Driesner *et Heinrich*, 2007]. Le fluide qui circule serait donc tout à fait comparable à un liquide de composition variant continument et l'écoulement peut donc être considéré comme monophasique. Dans ces conditions, assimiler le fluide circulant à de l'eau pure est une simplification intéressante : au vu de la précision de la calibration de notre modèle, elle ne modifie pas les valeurs de sortie (température et flux) modélisées [Driesner, 2010]. Le comportement général du système n'en semble que peu modifié [Geiger *et al.*, 2005; Fontaine *et al.*, 2007; Fontaine *et al.*, 2008; Coumou *et al.*, 2009b]. Cette simplification permet de s'affranchir du transport salin coûteux en temps calculs et dont la formulation mathématique reste problématique (Faut-il homogénéiser les paramètres thermodynamiques ? Si oui, comment ?).

L'hypothèse d'un fluide hydrothermal au comportement proche de celui de l'eau pure étant faite, il est important de ne pas pousser trop loin les simplifications. On se gardera, en dehors du cadre de la validation, d'utiliser l'approximation de Boussinesq qui a pourtant longtemps été indispensable à la réalisation de simulations au temps de calcul prohibitif. Il a été montré que la linéarisation des propriétés du fluide tendait à stabiliser la convection [Straus *et Schubert*, 1977] et que l'utilisation de l'approximation de Boussinesq conduisait à sous-estimer les flux d'énergie et de masse [Wilcock, 1998]. Coumou *et al.* (2006) ont aussi montré que cette approximation augmentait la diffusion de la chaleur et, en conséquence, surestimait la surface de sortie des fluides.

3.2.3. Simplifications thermiques

Lors de l'établissement de l'équation du transport de la chaleur, on admet l'hypothèse d'un équilibre thermique instantané entre la roche et l'eau au sein d'un petit volume (d'une maille). Bien que cette simplification classique soit justifiée par le fait qu'une roche d'une dizaine de centimètres de long puisse atteindre l'équilibre thermique avec l'eau qui l'entoure en moins de deux heures [Marsily, 2004], i.e. une durée inférieure aux pas de temps des calculs numériques, cette simplification classique favorise la diffusion de la chaleur : elle revient à dire que l'eau qui s'écoule dans les pores et fissures de la roche a échangé complètement la chaleur qu'elle transporte avec la matrice solide.

Cette simplification est cohérente avec le choix de l'approche hydraulique par milieu

équivalent : si on ne considère que les transports thermiques de l'écoulement fluide, l'approche par milieu continu équivalent revient à considérer que le fluide et la matrice solide arrivent à l'équilibre thermique bien plus vite que n'est transportée la chaleur.

Donc, dans le cas le plus général, le modèle de circulation sera donc un modèle faisant intervenir :

- la loi de Darcy pour l'écoulement dans le cas d'un milieu continu (sans fracture),
- l'équation classique de la conservation de la masse,
- l'équation de conservation de l'énergie écrite sous forme d'un transfert de chaleur et supposant que l'équilibre thermique est vérifié,
- les équations d'état de l'eau pure en domaine monophasique.

3.3. Le modèle mathématique

Les modèles mathématiques pour l'hydraulique et le transport de chaleur s'appuient sur l'équation de Darcy pour les écoulements en milieu poreux et sur les équations classiques de conservation de la masse et de l'énergie.

3.3.1. Modèle hydraulique

Équation de Darcy

Afin de calculer le flux d'eau traversant la section d'un milieu poreux, Henri Darcy, ingénieur hydraulicien du XIX^e siècle, proposa dans un rapport de 1856 [Darcy, 1956], la loi suivante :

$$U = \frac{Q}{A} = Ki, \quad (3.6)$$

où Q représente le débit hydraulique sortant ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), A, la section du milieu poreux cylindrique (m^2) dans lequel a lieu l'écoulement, U, le débit moyen (m s^{-1}) et K, une constante de proportionnalité (m s^{-1}). Dans cette expression, i est la pente hydraulique : $i = -\frac{\Delta h}{L}$, avec h, la charge (m) et L, la longueur du cylindre.

On écrit généralement cette loi sous la forme vectorielle suivante:

$$\vec{U} = -\bar{K} \vec{\nabla} h \quad (3.7)$$

Dans un contexte hydrogéologique, la charge hydraulique se réduit à la charge statique, ou côte piézométrique, et s'écrit :

$$h = \frac{P}{\rho g} + z, \quad (3.8)$$

avec P (Pa), la pression du fluide au point d'altitude z (m) de la couche fluide, ρ (kg m^{-3}), la masse volumique du fluide, et g (m s^{-2}), la norme du vecteur accélération de la gravité.

On préfère en général dissocier les caractéristiques du milieu poreux de celles des fluides qui le saturent. Pour cela, on utilise communément la notion de perméabilité intrinsèque du milieu poreux, définie par :

$$\bar{k} = \frac{\bar{K} \mu}{\rho g}, \quad (3.9)$$

où μ est la viscosité dynamique du fluide (Pa s).

Les équations (3.7- 3.9) permettent d'écrire l'équation de Darcy sous la forme :

$$\vec{U} = -\frac{\bar{k}}{\mu} (\vec{\nabla} P + \rho g \vec{\nabla} z). \quad (3.10)$$

La loi de Darcy n'est valide que sous certaines conditions, qui sont dans la plupart des cas vérifiées [Marsily, 2004]. Deux cas de figures existent dans lesquels cette loi ne s'applique pas : lorsque le gradient hydraulique est très faible, et que le coefficient de perméabilité ne peut donc plus être supposé linéaire (cas des argiles compactes), et, à l'opposé, lorsque le gradient hydraulique est trop important et qu'un terme d'inertie intervient. Les perméabilités somme toute élevées que l'on sera amené à utiliser permettent de ne considérer que la limite haute de validité de la loi de Darcy. Celle-ci est souvent déterminée en fonction du nombre de Reynolds défini par [Marsily, 2004] :

$$Re = \frac{|\vec{U}| \sqrt{k} \rho}{\mu} \quad (3.11)$$

Lorsque le Reynolds est inférieur à 1, la loi de Darcy s'applique [Marsily, 2004]. Or, dans le cas de la modélisation de la circulation hydrothermale, la vitesse maximale de filtration atteinte est de l'ordre de 10^{-5} m s^{-1} (voir articles 1 et 2, paragraphes 3.6.2 et 3.7.2), la perméabilité intrinsèque

maximale de l'ordre de 10^{-12}m^2 (voir articles 1 et 2, paragraphes 3.6.2 et 3.7.2), la masse volumique maximale de l'ordre de 10^3kg m^{-3} , et la viscosité minimale de l'ordre de 10^{-5}Pa s (voir Annexe I). Le Reynolds maximal que l'on peut rencontrer est donc bien inférieur à 1 dans le cas de la circulation hydrothermale.

Enfin, étant donné les grandes échelles de temps des écoulements étudiés, bien que la loi de Darcy ne soit normalement valable qu'en régime permanent, on considérera que la variation de U par rapport au temps est négligeable par rapport au gradient de charge hydraulique. Cette simplification est utilisée dans la majeure partie des publications traitant de ce sujet.

L'application de l'équation de Darcy ne suffit pas à elle seule pour connaître le champ de vitesse d'une circulation hydrothermale. Comme le montre sa formule, la vitesse de filtration dépend en tout point du site du bilan de masse hydraulique de ce point.

Équation de continuité

L'équation de continuité, également appelée équation de conservation de la masse, s'obtient en écrivant le bilan entrée-sortie de masse de fluides dans un volume élémentaire du milieu poreux :

$$\frac{\partial \rho \phi}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{U}) = Q, \quad (3.12)$$

où Q est un terme puits/source et ϕ , la porosité du milieu. Le milieu poreux est constitué d'une matrice supposée rigide et de pores supposés saturés en eau de masse volumique ρ . La variation de la porosité dans le temps est donc supposée nulle. De plus, en considérant que la masse volumique de l'eau n'est dépendante que de la température et de la pression, puis en injectant éq. (3.10) dans l'équation de continuité, on obtient :

$$\phi \rho \beta \frac{\partial P}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\rho \bar{k}}{\mu} \vec{\nabla} P \right) - \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\rho^2 \bar{k} \vec{g}}{\mu} \right) + \phi \rho \alpha \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (3.13)$$

Dans cette dernière équation, la dilatibilité α et la compressibilité β du fluide sont définies par :

$$\alpha = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right) \Big|_P, \quad (3.14)$$

$$\beta = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right) \Big|_T. \quad (3.15)$$

3.3.2. Modèle de transport de chaleur

Si dans le manteau terrestre, la chaleur est évacuée presque principalement par convection, au sein du système hydrothermal, a priori, convection et diffusion peuvent toutes deux jouer des rôles importants.

Au sein de la matrice rigide de la croûte, constituée de roches solides, la conduction thermique est largement majoritaire. Au sein du fluide hydrothermal, on ne peut négliger aucun des deux phénomènes de transport précités. L'équation mathématique modélisant le transfert de chaleur doit donc traduire l'existence des modes de conduction mais aussi des échanges de chaleur entre chacune des phases solides et liquides.

Pour la phase fluide, le bilan énergétique d'un volume élémentaire de fluide au sein d'un milieu poreux s'écrit :

$$\frac{\partial \phi (\rho c)_l T_l}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot [\phi ((D_{diff} + D_{disp}) \vec{\nabla} T_l) - (\rho c)_l T \vec{U}] \quad (3.16)$$

où \mathbf{Q}_l représente le terme puits/source, $(\rho c)_l$, la capacité thermique volumique du fluide, T_l , la température du fluide et \mathbf{U} , la vitesse de Darcy. \mathbf{D}_{diff} représente le coefficient de diffusion tandis que \mathbf{D}_{disp} représente le coefficient de dispersion liée aux hétérogénéités microscopiques du champ de vitesses.

Pour la phase solide, cette équation se résume à :

$$(1 - \phi)(\rho c)_s \frac{\partial T_s}{\partial t} - \vec{\nabla} \cdot (\phi \mathbf{D}_{diffs} \vec{\nabla} T_s) = \mathbf{Q}_s \quad (3.17)$$

où T_s est la température du solide, \mathbf{D}_{diffs} , la diffusivité thermique du solide, $(\rho c)_s$, la capacité thermique volumique du solide et \mathbf{Q}_s , un terme puits/source.

Si l'on ne considère aucune réaction exothermique ou endothermique, l'unique terme puits (respectivement source) du solide est le terme source (respectivement puits) du fluide, $\mathbf{Q}_s = -\mathbf{Q}_l$. En injectant l'équation (3.16) dans l'équation (3.17) et en considérant que la roche et l'eau sont sensiblement à l'équilibre (voir hypothèse de l'équilibre local au paragraphe 3.2.3), l'équation du transfert de chaleur peut alors s'écrire :

$$[\phi (\rho c)_l + (1 - \phi)(\rho c)_s] \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\lambda_{eq} \vec{\nabla} T - (\rho c)_l T \vec{U}), \quad (3.18)$$

puis,

$$(\rho c)_{eq} \frac{\partial T}{\partial t} = \bar{\nabla} \cdot (\lambda_{eq} \bar{\nabla} T - (\rho c)_l T \bar{U}), \quad (3.19)$$

avec T , la température du fluide et de la roche. Dans cette équation, λ_{eq} représente la conductivité thermique équivalente du milieu saturé. Elle prend en compte un terme de diffusion et un terme de dispersion de la chaleur liée aux hétérogénéités du champ de vitesses du fluide convecté :

$$\lambda_{eq} = \phi(D_{diff} + D_{displ}) + (1 - \phi)D_{diffs}. \quad (3.20)$$

Le terme $(\rho c)_{eq}$ correspond à la capacité thermique volumique équivalente du milieu saturé :

$$(\rho c)_{eq} = \phi(\rho c)_l + (1 - \phi)(\rho c)_s. \quad (3.21)$$

Dans l'équation (3.19), la variation temporelle du terme $(\rho c)_{eq}$ est considérée comme négligeable pendant un pas de temps de calcul. Cette approximation n'influe que peu sur les résultats des simulations [Coumou et al., 2006], mais simplifie grandement la résolution numérique du système d'équations.

Finalement, le système d'équations à résoudre est constitué des équations (3.13) et (3.19) qui sont des équations non linéaires et couplées entre elles.

3.3.3. Équations d'états

Les équations d'état traduisent le comportement de l'eau placée dans des conditions particulières, c'est-à-dire qu'elles lient les paramètres thermodynamiques intensifs du fluide (pression et température) à ses paramètres extensifs (masse volumique, viscosité, dilatabilité, compressibilité, capacité thermique massique, etc.). Elles permettent ainsi la fermeture du système d'équations (3.13) et (3.19).

Les propriétés de l'eau pure sont calculées à partir des publications de l'International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS, www.iapws.org).

La capacité thermique massique de l'eau pure est calculée selon une formulation polynômiale en fonction de la masse volumique et de la température (IAPWS Formulation, release 1995, www.iapws.org). Cette formulation est valide à partir des pressions et températures pour lesquelles l'eau est à l'état liquide et jusqu'à des températures de 5000 K et des pressions de 100 GPa.

La viscosité est calculée selon une formulation industrielle pour l'eau pure révisée en août 2007 (Revised Release IF-1997, www.iapws.org). Elle est valide pour des températures de 2000°C et des pressions de 50 MPa. Elle est implémentée sous sa forme polynômiale, telle que publiée.

Pour des problèmes de temps de calculs, la formulation de la masse volumique de l'eau a

été linéarisée à partir de la publication de 1984 de l'IAPWS. Cette linéarisation est valable pour des pressions allant de 230 à 520 bars et des températures variant de 2°C à 1200°C. Comparée aux valeurs de l'IAPWS 84 (IAPWS formulation, 1984, www.iapws.org), cette formulation conduit à des erreurs maximales de 10%, à proximité des gammes de températures [380 – 385 °C] et aux pressions variant de 230 à 260 bars (voir annexe I). L'annexe I montre que l'erreur, aux pressions supérieures à 260 bars, est généralement inférieure à 2%, donc négligeable. Par souci de cohérence, les formulations de la compressibilité et de la dilatabilité de l'eau pure ont été déduites de cette linéarisation. Le temps de calculs nécessaire est alors fortement diminué.

3.4. Méthodes numériques

La formulation mathématique exposée dans le paragraphe précédent met en évidence la forte non-linéarité du problème traité. Deux algorithmes de résolutions ont été développés. Dans chacun d'entre eux les équations (3.13) et (3.19) sont résolues séquentiellement à l'aide de la procédure TRANGEOL implémentée dans le code de calcul Cast3M (voir paragraphe 3.4.2).

3.4.1. Présentation du code Cast3M

Le code de calcul Cast3M est développé au sein du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA) depuis une trentaine d'années. À l'origine destiné à la modélisation de problèmes de mécanique des structures dans le secteur du nucléaire, Cast3M permet aujourd'hui de résoudre différents types d'équations. De nombreuses autres fonctionnalités ont été développées pour le calcul de problèmes de mécanique des fluides, d'hydrogéologie, d'électromagnétisme ou encore de thermique (cf. le site [www-cast3m.cea.fr](http://www-cast3m cea.fr)).

Écrire sous Cast3M revient à écrire des instructions décomposées en opérations élémentaires via une syntaxe précise en langage Gibiane. Ce langage possède tous les attributs d'un langage informatique orienté objet : typage dynamique des données, expressions conditionnelles, expressions répétitives, traitement des exceptions, récursivité, possibilité d'écrire des procédures, etc. Le gibiane est un macrolangage destiné au modélisateur et se veut simple d'utilisation.

Les instructions font appel à des opérateurs codés en langage Esope, un langage de développement proche du langage Fortran. Le code Cast3M n'est pas une boîte noire : tout utilisateur peut, si besoin est, modifier entièrement un opérateur déjà programmé en Esope. Une opération élémentaire se généralise sous la forme :

$$\mathbf{OBJET2} = \mathbf{OPERATEUR} \mathbf{OBJET1};$$

Directive Gibiane

On peut aisément condenser plusieurs directives élémentaires en les combinant :

$$\text{OBJET2} = \text{OPERATEUR2} (\text{OPERATEUR1} \text{ OBJET1});$$

La nature des objets manipulés est variable et, en complément des objets classiques des codes orientés objet, une bibliothèque d'objets propres au code Cast3M est disponible : maillage, modèle, rigidité.

Le code Cast3M est donc un code de programmation et de modélisation. On désignera par « jeu de données » un code complet en langage Gibiane permettant de résoudre un problème physique. La structure d'un jeu de données suit généralement l'organisation d'un calcul de modélisation classique, selon les trois étapes suivantes:

- La définition du modèle mathématique, constitué des équations gouvernant le système, de la géométrie et du maillage, des conditions initiales et aux limites, des propriétés matérielles etc.
- L'écriture du jeu de données : la construction du maillage, la discrétisation des équations, la prise en compte des données caractérisant le système, le calcul.
- Le post-traitement qui correspond à l'exploitation numérique et graphique des résultats du calcul.

Cependant, la structure adoptée dans Cast3M offre la possibilité d'élaborer des procédures qui sont, en quelque sorte, des opérateurs de niveau supérieur, appelant à leur tour des opérateurs élémentaires. On peut voir une procédure comme l'isolement d'une partie d'un jeu de données. Cette structuration a plusieurs avantages :

- Elle améliore la lisibilité des codes et permet une standardisation des opérations.
- Elle évite la répétitivité des jeux de données et donc l'inflation des lignes de code.
- Elle limite les erreurs de programmation une fois la procédure validée.
-

Les opérateurs et procédures utilisés lors de cette thèse sont ceux développés pour la résolution des équations de transport et des modèles de Darcy. La méthode numérique généralement utilisée sous Cast3M pour traiter des problèmes hydrogéologiques est celle des Éléments Finis Mixtes Hybrides (EFMH). Cette méthode permet la résolution simultanée de l'équation de Darcy et de l'équation de conservation de la masse. Par construction, elle permet d'assurer la continuité des flux aux interfaces entre mailles adjacentes et donc de respecter la conservation de la masse. La méthode des Volumes Finis (VF) a été implémentée plus récemment dans Cast3M. Comme nous le verrons par la suite, c'est cette dernière qui trouvera à nos yeux le plus d'avantages (paragraphe 3.4.2, et articles 1 et 2, paragraphes 3.6.2 et 3.7.2).

3.4.2. Algorithmes de résolution

Algorithme séquentiel

Le premier algorithme est un simple algorithme séquentiel (figure 3.1). Dans un premier temps, on résout l'équation de transport de chaleur. Les paramètres thermodynamiques sont alors mis à jour car ils sont plus sensibles aux variations de température qu'aux variations de pression - cette dernière ne s'écarte que peu de la pression hydrostatique -. Finalement, on résout l'équation de continuité Éq. (3.13) permettant de connaître le champ de pression au temps t , et on en déduit le champ de vitesse à l'aide de l'équation de Darcy Éq. (3.10).

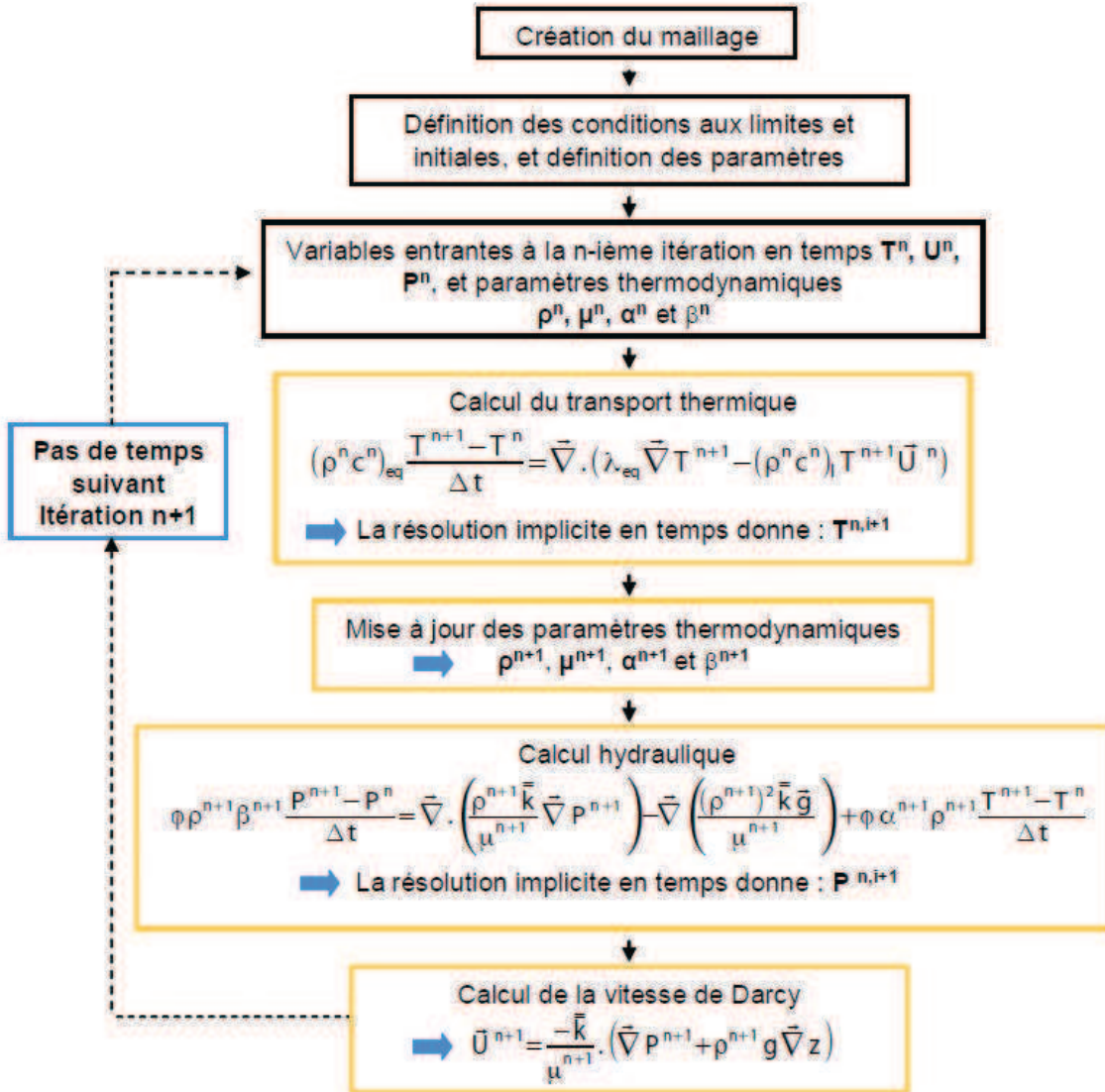


Figure 3.1: Algorithme séquentiel à pas de temps fixe.

Le pas de temps est fixe tout au long du calcul et doit être suffisamment petit pour éviter des oscillations numériques (non respect du principe du maximum) pouvant conduire à des résultats aberrants.

Algorithme de Picard

Le second algorithme est un algorithme de Picard implicite [Bernard-Michel et Genty, 2006]. Dans cette méthode, de la même manière que pour l'algorithme séquentiel non itératif précédemment présenté, on résout d'abord l'équation de transport de chaleur, puis on met à jour les paramètres thermodynamiques, et enfin on résout l'équation de continuité permettant de connaître le champ de pression au temps t (figure 3.2).

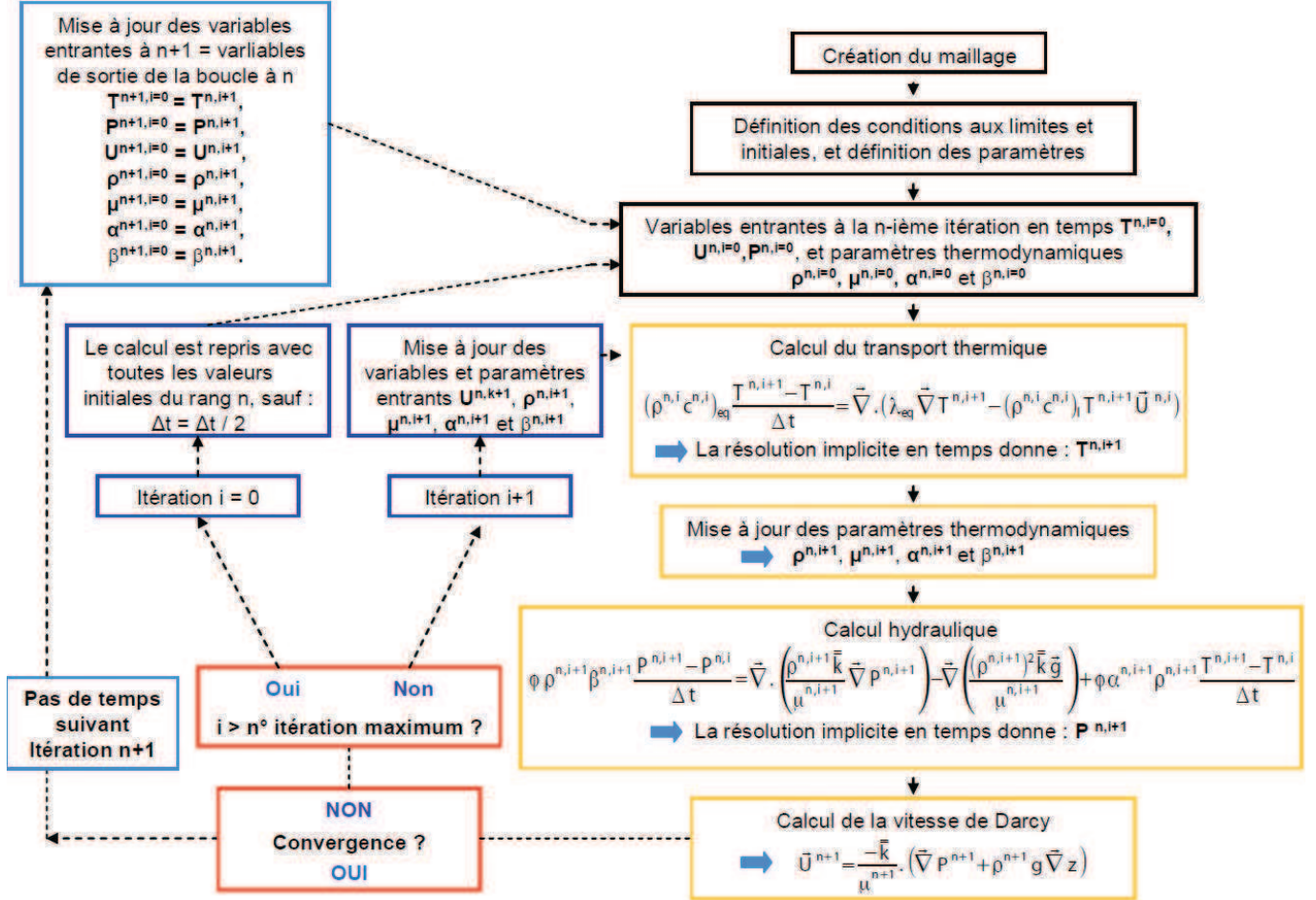


Figure 3.2 : Algorithme de Picard.

Après cette première étape, on vérifie les critères suivants :

$$\frac{T_n^{i+1} - T_n^i}{T_n^i} < \varepsilon_T \quad (3.22a)$$

$$\frac{P_n^{i+1} - P_n^i}{P_n^i} < \varepsilon_P \quad (3.22b)$$

où ε_T et ε_P sont des constantes suffisamment petites (en général, on prend $\varepsilon_T = 10^{-3}$ et $\varepsilon_P = 10^{-3}$)

Si ces deux relations sont vérifiées à l'itération $i+1$, le système est considéré comme ayant convergé : on met à jour les champs de valeurs avec $T_{n+1} = T_n^{i+1}$ et $P_{n+1} = P_n^{i+1}$. Si les relations (3.22a) et (3.22b) ne sont pas vérifiées, on met à jour les paramètres thermodynamiques et le champ de vitesse -qui constituent les variables de couplage du système d'équations-, puis on itère

à nouveau jusqu'à les vérifier. La méthode de Picard n'est valable que pour des systèmes à évolution monotone.

Il est possible de choisir, lors de l'initialisation du calcul ou de sa reprise après enregistrement des résultats au temps t , l'un ou l'autre des algorithmes de résolution.

Utilisation de la procédure TRANGEOL de Cast3M

TRANGEOL est une procédure du code de calcul Cast3M qui permet de résoudre l'équation générale du transport diffusif-convectif transitoire :

$$\phi_{TR} \frac{\partial C}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\mathbf{D}_{TR} \vec{\nabla} C - \vec{U}_{TR} C) + SOURCE_{TR}. \quad (3.23)$$

Notons ici que les équations (3.13) et (3.19) que nous cherchons à résoudre peuvent se mettre sous la forme générique de l'Éq. (3.23). Ainsi, les termes de l'équation de continuité (3.13) correspondent à :

$$\phi_{TR} = \phi \rho \beta, \quad (3.24)$$

$$C = P, \quad (3.25)$$

$$D_{TR} = \frac{\rho \bar{k}}{\mu}, \quad (3.26)$$

$$\vec{U}_{TR} = \vec{0}, \quad (3.27)$$

$$SOURCE_{TR} = -\vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\rho^2 \bar{k} \vec{g}}{\mu} \right) + \phi \alpha \rho \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (3.28)$$

De même, pour l'équation de conservation de l'énergie (3.19), on retrouve :

$$\phi_{TR} = (\rho c)_{eq}, \quad (3.29)$$

$$C = T, \quad (3.30)$$

$$D_{TR} = \lambda_{eq}, \quad (3.31)$$

$$\vec{U}_{TR} C = (\rho c)_I T \vec{U}, \quad (3.32)$$

$$SOURCE_{TR} = 0. \quad (3.33)$$

Le travail de l'utilisateur consiste alors à utiliser la procédure TRANGEOL comme une « boîte noire », après avoir correctement défini les différents « objets » dont elle a besoin pour résoudre l'équation (3.23).

Au sein de l'opérateur KRES qu'utilise TRANGEOL pour l'inversion des systèmes matriciels linéaires, plusieurs méthodes d'inversion sont disponibles. S'appuyant sur un rapport interne du CEA [Bernard-Michel, 2004], notre choix s'est porté sur le solveur BiCGSTAB. Bien que ce solveur utilise une méthode itérative ne garantissant pas toujours une décroissance du résidu au cours des itérations successives, les tests effectués sur les calculs de sûreté et la qualification Alliances ont

été satisfaisants avec ce solveur et ont montré des performances 2 à 3 fois supérieures à celles obtenues avec le solveur GMRES, dont la méthode est plus robuste [Bernard-Michel, 2004]. Par ailleurs, nous utilisons dans tous les calculs le préconditionneur matriciel ILU0.

Il est important de noter que l'opérateur KRES n'est cependant pas parallélisé ; cela aura des conséquences non négligeables sur les temps de calculs.

Deux méthodes de discrétisations ont été implémentées dans la procédure TRANGEOL : la méthode des éléments finis mixtes hybrides (EFMH) et la méthode des volumes finis (VF). Les algorithmes de discrétisation et de résolutions implémentés dans TRANGEOL sont décrits en détails dans [Dabbene, 1993; 1994; 1995; 1998] pour les EFMH et dans [Le Potier, 2003; Bernard-Michel, 2004] pour les VF.

Ces deux méthodes assurent la continuité des flux aux faces des mailles. Cependant, plusieurs critères nous ont amenés à préférer les volumes finis. Les VF sont en effet plus performants en termes de temps de calculs sur les maillages de type quadrangulaire qui seront les seuls à être utilisés lors de cette thèse [Bernard-Michel, 2004]. Cette méthode est particulièrement bien adaptée pour résoudre des problèmes de convection et pour des calculs transitoires de diffusion pure. Par ailleurs, elle tolère de fortes hétérogénéités de vitesse, le maillage devant tout de même rester régulier afin d'assurer la monotonie pour la discrétisation du Laplacien de la relation générale (3.23) [Bernard-Michel, 2004].

L'algorithme utilisé dans TRANGEOL [Le Potier, 2003; Bernard-Michel, 2004] est une version étendue aux cas des quadrangles en 2D et des hexaèdres, des prismes, des tétraèdres et des pyramides en 3D, version issue du travail d'une équipe norvégienne sur la méthode des volumes finis dédiée à l'origine aux maillages triangulaires 2D [Aavatsmark et al., 1998a; b].

3.5. Validation du modèle en 2D

Valider un jeu de données nécessite une description quantitative précise du comportement du système modélisé. Or, les équations d'états de l'eau décrivent une dépendance fortement non linéaire à la température et, dans une moindre mesure à la pression (voir annexe I). Le système d'équations (3.13) – (3.19) a lui aussi un caractère fortement non linéaire. Nous verrons par la suite que ces caractéristiques complexifient énormément le comportement du système et rendent difficilement réalisables en 2D la validation de notre jeu de données. Dans un premier temps, il est donc nécessaire d'utiliser des cas test plus simples ne s'écartant pas trop du cadre de l'étude finale, et pour lesquels on dispose de références théoriques et/ou numériques auxquelles nous pourrions confronter nos résultats. Ces cas test utilisent l'approximation de Boussinesq [Boussinesq, 1903] qui permet de décrire le comportement des systèmes étudiés par un très petit nombre de paramètres. On rappelle ici la nature de l'approximation de Boussinesq, la nature des paramètres décrivant les systèmes utilisés comme cas test et l'analogie entre ces systèmes et les systèmes hydrothermaux plus complexes.

3.5.1. L'approximation de Boussinesq

Dans son traité « Théorie Analytique de la chaleur », en 1903, Boussinesq énonçait :

« [...] dans la plupart des mouvements provoqués par la chaleur sur nos fluides pesants, les volumes ou les densités se conservent à très peu près, quoique la variation correspondante du poids de l'unité de volume soit justement la cause des phénomènes qu'il s'agit d'analyser. De là résulte la possibilité de négliger les variations de la densité, là où elles ne sont pas multipliées par la gravité g , tout en conservant dans les calculs, leur produit par celle-ci. »

On décrit ici très brièvement, le système d'équation engendré par une telle simplification. Alors que les équations (3.10) et (3.19) restent inchangées, l'équation (3.13) se réduit à :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{U} = 0 \quad (3.34)$$

L'application d'une telle approximation dans le cadre de la modélisation hydrothermale peut paraître tout à fait incongrue: les forts gradients de pression et de température placent d'emblée les systèmes hydrothermaux réels en dehors des limites de validité de l'approximation de Boussinesq. Dans ce cadre, l'approximation de Boussinesq conduit, entre autres choses, à favoriser la diffusion de chaleur dans le système [Wilcock, 1998; Coumou et al., 2006].

Cependant, la validation de codes résolvant les équations complètes d'écoulement (3.13) et de transfert de chaleur (3.19) ne peut se faire qu'en simulant des systèmes dynamiques plus simples, et en comparant les résultats obtenus aux solutions analytiques lorsqu'elles existent ou aux résultats d'autres codes de calculs.

L'approximation de Boussinesq a longtemps été utilisée pour modéliser le phénomène de convection dit de Rayleigh-Bénard en milieu poreux. Cette convection est un exemple des mécanismes majeurs conditionnant la circulation hydrothermale et est encore aujourd'hui utilisée pour la plupart des validations de codes complexes dédiés à la modélisation des systèmes hydrothermaux [Cherkaoui et Wilcock, 1999; Emmanuel et Berkowitz, 2006; Geiger et al., 2006; Fontaine et Wilcock, 2007]. On en fait une brève description dans le paragraphe suivant. On présente de même, au paragraphe 3.5.3, le cas de la configuration dite de « boîte ouverte » dans le cadre de l'approximation de Boussinesq. Cette configuration a en effet été souvent utilisée pour l'étude de systèmes hydrothermaux fortement simplifiés [Cherkaoui et Wilcock, 1999; Emmanuel et Berkowitz, 2006; Fontaine et Wilcock, 2007].

La convection de Rayleigh-Bénard

Dans un fluide dilatable, une perturbation de température peut générer, sous certaines conditions, une instabilité convective. Pour un liquide soumis à un gradient de température vertical, la condition de stabilité est généralement donnée sous la forme [Landau et Lifchitz, 1989] :

$$-\frac{dT}{dz} < \frac{g\alpha T}{c_p}, \quad (3.35)$$

où g représente la norme du vecteur d'accélération de la gravité, α , le coefficient de dilatation thermique du fluide, T , la température et c_p , la capacité thermique à pression constante.

Si cette condition n'est pas satisfaite, la convection apparaît. Ainsi, lorsque l'on place un fluide entre deux plaques planes horizontales et que l'on crée un gradient de température en chauffant légèrement la plaque inférieure, à partir d'un certain écart de température ($\Delta T > 0$), des rouleaux de convection se forment : ce résultat est appelé convection de Rayleigh-Bénard (cf. Figure 3.3).

Dans le cas simple d'un fluide dont la masse volumique ne dépend que de la température, qui plus est linéairement, la dépendance de l'intensité de la convection aux multiples paramètres d'écoulement peut être réduite au nombre adimensionné de Rayleigh, noté Ra .

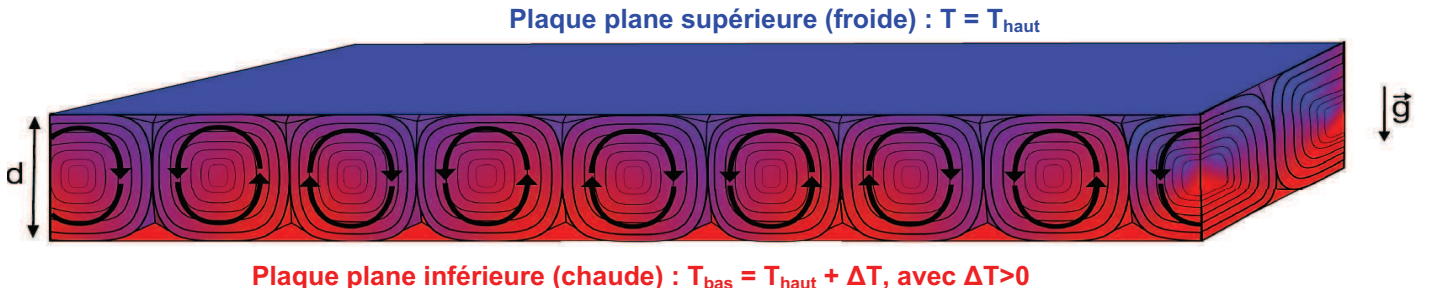


Figure 3.3 : Représentation schématique de la convection de Rayleigh-Bénard.

Le nombre de Rayleigh conditionne le début de la convection et l'intensité de la convection.

Si l'on se place dans le cas d'une convection de Rayleigh-Bénard, lorsque la colonne de fluide chaud remonte vers les zones hautes plus froides du fluide, elle perd une partie de sa chaleur par diffusion, atténuant ainsi le gradient local de température. On peut associer un temps caractéristique au phénomène de diffusion, noté τ_{th} , et défini comme suit :

$$\tau_{th} = \frac{d^2}{k_{therm}}, \quad (3.36)$$

où d est la distance entre les plaques horizontales du dispositif et k_{therm} , la diffusivité thermique du fluide.

De même, la remontée de cette cellule chaude va dépendre de la viscosité dynamique μ_0 du fluide (qui ralentit le mouvement de convection), du coefficient de dilatation thermique α , de la différence de température ΔT , de la masse volumique caractéristique ρ_0 , et de la gravité (qui, quant à eux, favorisent la convection), ainsi que de la hauteur caractéristique du phénomène, d . On en déduit un temps caractéristique de convection, noté τ_m et défini comme suit :

$$\tau_m = cte \frac{\mu_0}{\rho_0 g d \alpha \Delta T} . \quad (3.37)$$

Or, l'apparition d'un mouvement durable n'est possible que lorsque la durée de vie de la cause du mouvement est plus longue que la durée de la manifestation de l'effet. Autrement dit, pour qu'il y ait convection, on doit vérifier :

$$\frac{\tau_{th}}{\tau_m} = \frac{\rho_0 g \alpha d^3 \Delta T}{\mu_0 k_{therm} cste} > 1, \quad (3.38a)$$

$$Ra = \frac{\rho_0 g \alpha d^3 \Delta T}{\mu_0 k_{therm}} > cste = Ra_c , \quad (3.39b)$$

où Ra représente une première écriture du nombre de Rayleigh. Ra_c correspond au nombre de Rayleigh critique au-delà duquel il y a convection.

En milieu poreux, le temps caractéristique de convection est défini de façon légèrement différente :

$$\tau_m = cste \frac{\mu_0 d}{k_0 g \Delta \rho} . \quad (3.40)$$

Le nombre de Rayleigh devient alors :

$$Ra = \frac{\Delta \rho g d k_0}{\mu_0 k_{therm}} . \quad (3.41)$$

On verra (au paragraphe 3.6.2, article 1) que, pour un fluide donné, l'écriture du système d'équations mathématiques décrivant le comportement thermo-hydraulique de la convection de Rayleigh-Bénard en milieu poreux et faisant intervenir l'approximation de Boussinesq, montre que c'est le nombre de Rayleigh seul qui conditionne la totalité du comportement du système étudié. Les sous-paragraphe suivants tiennent compte de ce fait.

3.5.2. Configuration en boîte fermée

Dans les années 1980-1990, la modélisation de la convection de Rayleigh-Bénard au sein de systèmes poreux a été l'objet de très nombreuses études. En effet, l'apparente simplicité de description d'un tel système instable a conduit de nombreux chercheurs à s'intéresser aux mécanismes de transition vers le chaos d'écoulements fluides mis en mouvement par un différentiel de température. Les modélisations numériques et analytiques de ces systèmes ont été menées le plus souvent sur un domaine carré fermé (Figure 3.4) chauffé par le bas, possédant des parois latérales adiabatiques (voir paragraphe 3.6.2, article 1).

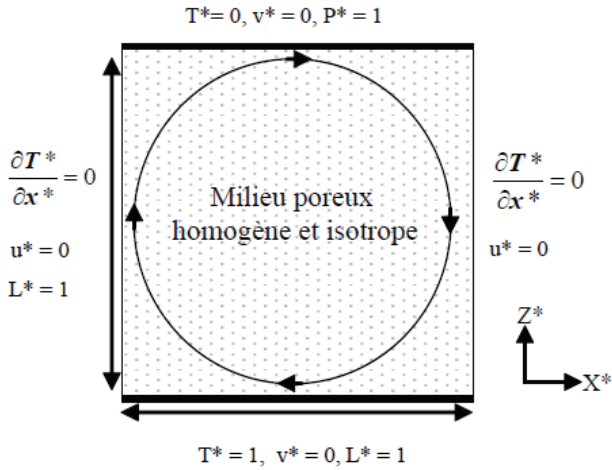


Figure 3.4 : Schéma d'un système de type boîte fermée : un domaine carré contenant un milieu poreux est délimité à droite et à gauche par des parois adiabatiques imperméables, en bas par une paroi chauffée imperméable et en haut par une paroi froide imperméable. T désigne la température, P la pression, L la dimension du domaine, u et v les vitesses horizontale et verticale du fluide. Ces variables sont ici toutes adimensionnées(*).

A partir d'un Rayleigh critique, égal à $4\pi^2$ [Kimura et al., 1986; Caltagirone et Fabrie, 1989; Graham et Steen, 1992; 1994; Cherkaoui et Wilcock, 1999], on observe la mise en mouvement du fluide. La convection déforme alors le champ de températures.

Kimura et al. (1986), Steen et Aidun (1988) ou encore Caltagirone et Fabrie (1989) ont étudié les mécanismes des transitions observées en fonction du nombre de Rayleigh. Après la première bifurcation du système vers un régime permanent par dépassement du Rayleigh critique, l'augmentation progressive du Rayleigh fait apparaître différents régimes repérables à l'aide de la courbe d'évolution temporelle du flux d'énergie traversant la frontière inférieure du domaine. Ce flux est aussi appelé nombre de Nusselt (Nu). Le Nusselt est défini comme le rapport entre le flux de chaleur total et le flux de chaleur en conduction pure. Il permet ainsi de quantifier le rapport des flux de chaleur avec ou sans convection. Dans le cas des systèmes de boîtes fermées, les parois latérales sont souvent imperméables et adiabatiques. Ceci permet de calculer le nombre de Nusselt sur la frontière inférieure de la boîte. Comme cette paroi est imperméable, il peut alors s'écrire comme étant le flux diffusif adimensionné traversant la paroi :

$$Nu = \int_0^{L^*} \frac{\partial T^*}{\partial z^*} \Big|_{z^* = 0} dx^*, \quad (7)$$

où L^* est la longueur adimensionnée de la frontière inférieure du domaine, et T^* , la température adimensionnée. Lorsque la valeur du nombre de Rayleigh du système est supérieure à celle du Rayleigh critique, la valeur du nombre de Nusselt est donc supérieure à 1. Selon la valeur du nombre de Rayleigh, le nombre de Nusselt va adopter des comportements bien déterminés (figure 3.5)

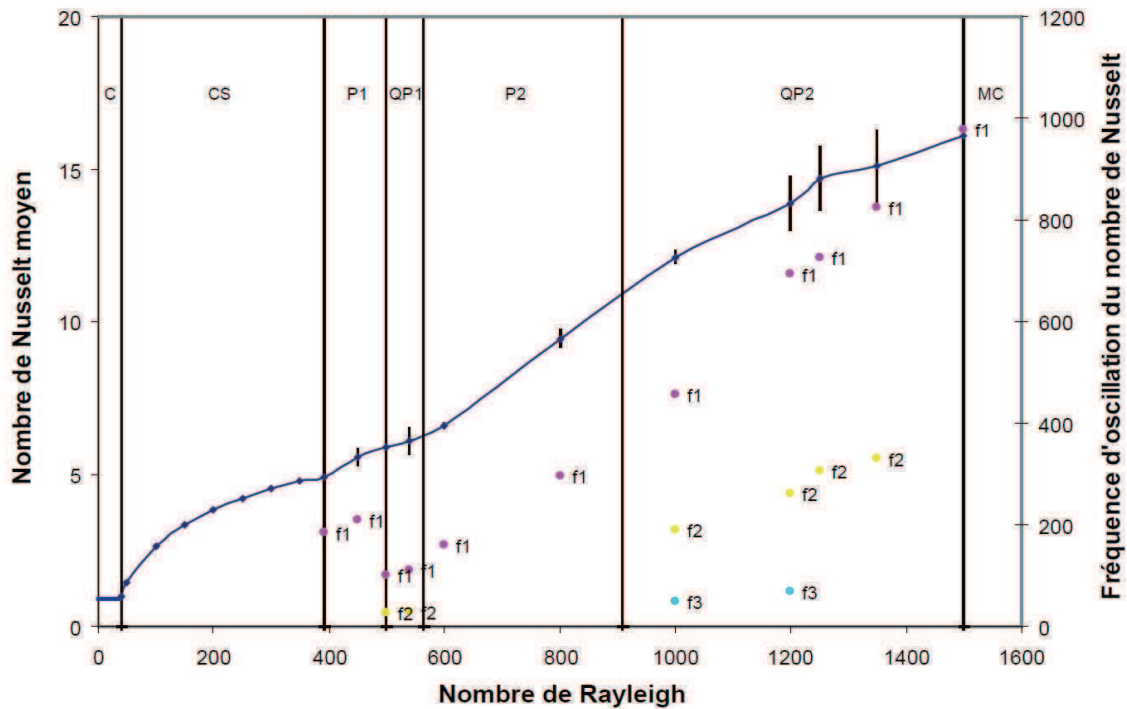


Figure 3.5 : Évolution des valeurs moyennes du nombre de Nusselt et de ses fréquences d'oscillation en fonction du nombre de Rayleigh, pour un rapport d'aspect égal à 1 [Steen et Aidun, 1988; Caltagirone et Fabrie, 1989]. Le domaine C désigne la gamme des nombres de Rayleigh pour lesquels le champ de température est diffusif et le nombre de Nusselt égal à 1. Au-delà de la valeur du Rayleigh critique de 39,5, un régime de convection stable se met en place (CS). Différents régimes d'oscillation apparaissent lorsque le nombre de Rayleigh devient supérieur à 390,7. Ces différents régimes d'oscillation sont désignés par les lettres P (P1, P2) pour des régimes périodiques possédant une seule fréquence d'oscillation f_1 , et par QP (QP1, QP2) pour des régimes quasi-périodiques possédant plusieurs fréquences d'oscillation, f_1 correspondant à la fréquence principale.

Donc, pour deux valeurs du nombre de Rayleigh différentes, on obtient des comportements du nombre de Nusselt différents. Ceci fait du couple (nombre de Rayleigh, nombre de Nusselt) un critère efficace pour la validation d'un code couplant hydraulique et transport en milieu poreux.

Pourquoi le nombre de Nusselt oscille-t-il ?

Pour illustrer succinctement le propos qui suit, la figure 3.6 présente l'évolution du champ de températures dans un milieu poreux fermé, chauffé par le bas, pour un Rayleigh de 800, au cours d'une période de temps égale à la période d'oscillation du nombre de Nusselt. On observe une convection de Rayleigh-Bénard dans le cas d'un régime périodique de type P2 (la fréquence principale f_1 est de l'ordre de 280). On remarque aisément à la base du domaine, un bombement de la couche limite qui s'intensifie à mesure qu'il se déplace de la droite vers la gauche dans le sens général de l'écoulement. Il donne ensuite naissance à un bourgeonnement net de matière chaude à mi-parcours. Ce bourgeon, tout en se déplaçant vers la gauche, possède une vitesse ascensionnelle liée à sa plus faible densité.

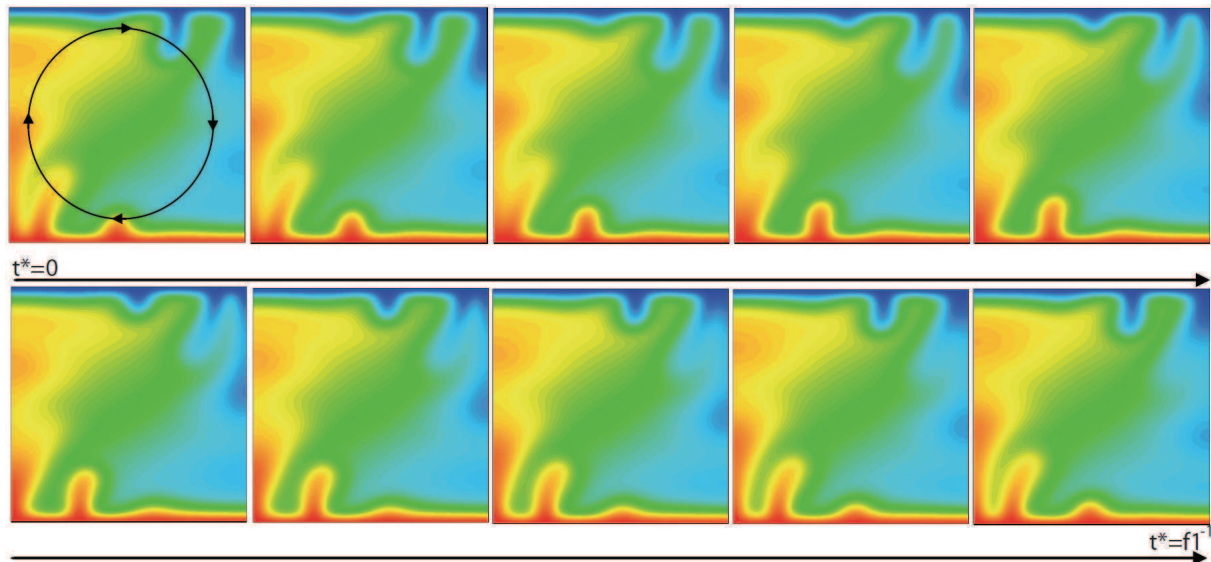


Figure 3.6 : Évolution du champ de température au cours d'une période d'oscillation ($T=1/f_1$) du nombre de Nusselt. La circulation du fluide est établie dans une boîte fermée contenant un milieu poreux homogène isotrope pour un nombre de Rayleigh égal à 800. Dans le premier champ présenté en haut à gauche, le cycle orienté par quatre flèches représente le sens général de la circulation.

Par la suite, cette vague vient s'écraser contre la paroi latérale gauche, chasse une zone plus froide pincée entre cette vague et la vague précédente qui remonte vers le sommet du domaine. Le système réagit également pour la zone froide aux perturbations engendrées par les vagues de chaleurs. Ces vagues peuvent être interprétées comme une tentative de mise en place d'un nouveau rouleau de convection afin d'évacuer le surplus d'énergie. Mais tant que le Rayleigh n'est pas supérieur à une valeur seuil, cette tentative est étouffée par le mouvement général de convection de l'unique rouleau et par la diffusion thermique.

Les différentes fréquences apparaissant par exemple pour le régime QP1 sont dues aux différences entre la vitesse d'apparition du bourgeonnement et la vitesse d'étalement des cellules ascendantes (respectivement descendantes) le long de la couche limite froide (respectivement chaude) [Horne et Caltagirone, 1980; Caltagirone et Fabrie, 1989]. L'apparition d'une troisième fréquence serait due à la coalescence des vagues lors de leurs ascensions le long des parois latérales.

La configuration du champ de température conditionne donc directement et précisément l'évolution dans le temps du nombre de Nusselt. On étudie donc un système défini par un paramètre d'entrée principal, le nombre de Rayleigh, qui conduit à un comportement déterminé et décrit par la fréquence d'oscillation et la valeur moyenne d'une unique variable de sortie : le nombre de Nusselt. Ces systèmes simplifiés restent contraignants numériquement et permettent donc la validation par comparaison des résultats numériques avec des résultats déjà publiés (voir paragraphe 3.6.2, article 1).

3.5.3. Configuration en boîte ouverte

De la modélisation d'une boîte fermée contenant un milieu poreux saturé en eau et chauffé par le bas à la modélisation d'un système hydrothermal il n'y a qu'un pas : « il suffit d'ouvrir le couvercle ! » (Figure 3.7).

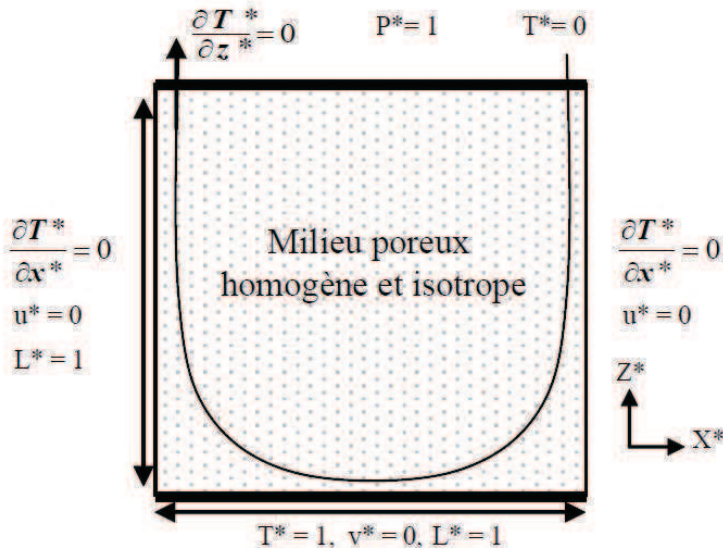


Figure 3.7 : Schéma d'un système de type boîte ouverte constitué d'un domaine carré contenant un milieu poreux et délimité, à droite et à gauche, par des parois adiabatiques imperméables, en bas par une paroi chauffée imperméable, et en haut par une paroi froide perméable. T désigne la température, P , la pression, L , la dimension du domaine, u et v , les vitesses horizontale et verticale du fluide. Ces variables sont ici toutes adimensionnées(*).

La formulation mathématique du problème de couplage thermo-hydraulique en boîte ouverte est la même que celle en boîte fermée. Seules diffèrent les conditions aux limites sur les parois du domaine. Le nombre de Rayleigh est ici aussi en théorie le seul paramètre à conditionner le comportement du système et donc celui du nombre de Nusselt. Effectivement, Cherkaoui et Wilcock (1998) ont montré qu'une fois un nombre de Rayleigh critique dépassé ($Ra_c = 39,5$) la convection s'amorce. Pour des nombres de Rayleigh inférieurs à 425, cette convection est permanente comme le montre la constance du nombre de Nusselt dans le temps.

Cependant, alors qu'une seule cellule de convection était observée jusqu'à des nombres de Rayleigh de 1500 en boîte fermée [Steen et Aidun, 1988; Caltagirone et Fabrie, 1989], dans le cas de la boîte ouverte, lorsque le nombre de Rayleigh est supérieur à 108, deux cellules de convection cohabitent. Les résultats de Cherkaoui et Wilcock (1999) montrent que pour un même nombre de Rayleigh supérieur à 425, il est possible d'obtenir des états stables ou oscillants. Cependant, ce résultat n'a pas été mis à l'épreuve d'une quelconque approche théorique. Ces bifurcations peuvent être dues à un biais du code utilisé, et les seuls auteurs ayant refait l'expérience numérique, Fontaine et al. (2007), ont publié un régime oscillant pour un nombre de Rayleigh de 1000. Pour valider notre code, on se limitera donc à l'étude du modèle de boîte ouverte pour des nombres de Rayleigh inférieurs à 400, complétée d'expériences menées avec des valeurs de 500 et 1000. Il est à noter que ces mêmes auteurs, Cherkaoui et Wilcock (2001), ont tenté de réaliser des expériences de Rayleigh-Bénard dans des cellules de Hele-Shaw de façon à modéliser expérimentalement des systèmes hydrothermaux. Ils n'ont pas réussi à retrouver les résultats numériques précédemment cités et expliquent la différence entre les résultats des simulations numériques et les résultats de leurs propres expériences notamment par la présence de parois non-adiabatiques.

3.5.4. Discussion sur la méthode de validation

Les systèmes de type boîte fermée ou ouverte sont d'un intérêt certain pour la validation des codes dédiés à l'hydrothermalisme. Ils nécessitent une bonne précision numérique du code, et permettent une description quantitative précise du comportement d'un système analogue à un système hydrothermal simplifié. Le passage au système d'équations complet, prenant en compte les propriétés de l'eau pure, nécessite lui aussi une validation méthodique.

Dans un premier temps, il est nécessaire de valider l'implémentation des formulations thermodynamiques. En effet, le nombre de polynômes et fonctions à transcrire est assez important : le code des procédures de calculs des propriétés est plus long que le jeu de données proprement dit. La validation des différentes procédures codées pour le calcul des propriétés a nécessité la mise en place de codes secondaires. Ces codes ont été implémentés sous Visual Basic for Applications (VBA – accessible sous Excel 2003). Ils ont permis la comparaison pour un grand nombre de couples (pression, température) des valeurs de masse volumique, viscosité, dilatabilité, compressibilité, capacité thermique massique avec celles calculées par le code PROST-4.1. PROST-4.1 est un code de calculs des propriétés de l'eau pure d'après les formulations de l'IAPWS datant de 1984 (qui varient très peu). Il est programmé en langage C. Ce travail de validation des procédures ne sera pas détaillé dans ce manuscrit.

Dans un second temps, vient le fait que les résultats issus des simulations réalisées avec le système complet d'équations (3.13) – (3.19) sont assez différents de ceux précédemment exposés. Les flux de chaleur publiés ne sont souvent que des ordres de grandeur, les oscillations observées sont rarement exactement périodiques, et plus les perméabilités utilisées sont fortes, moins le système est clairement déterminé. Les résultats dépendent aussi des méthodes numériques utilisées et bien sûr des formulations thermodynamiques utilisées. Cependant, à faible perméabilité ($k=10^{-15} \text{ m}^2$), la température et le nombre de panaches sont assez bien contraints. La caractérisation quantitative (température de sortie, température à la base des panaches, nombre de panaches etc...) ne peut être que partielle, en tout cas moins évidente à effectuer.

Les articles qui suivent synthétisent l'ensemble des développements mathématiques et numériques qui viennent d'être présentés. Ils montrent également une application au site hydrothermal de Rainbow dont les caractéristiques ont été décrites en détails dans la partie 2 de ce manuscrit.

3.6. Application du modèle thermo-hydraulique à l'étude du site de Rainbow : apport de la modélisation bidimensionnelle

3.6.1. Résumé de l'article 1

Ce premier article est un article de présentation de l'outil numérique de modélisation thermo-hydraulique introduit plus en détails précédemment dans ce manuscrit. L'article résume la formulation mathématique, la méthode de résolution du système d'équations, les hypothèses faites, la validation du code et son application à la modélisation du site de Rainbow. La validation du code a été réalisée en comparant nos résultats de simulations utilisant l'approximation de Boussinesq dans des configurations de type boîtes fermées et ouvertes avec des résultats déjà publiés. La validation a aussi été réalisée à partir de simulations utilisant les formulations complètes des équations (3.13) et (3.19) que l'on a comparées aux résultats publiés notamment par Coumou et al. (2006) et Fontaine et al. (2007). Aucune configuration publiée dans la littérature ne permettant une comparaison quantitative, ce sont seulement les comportements généraux des systèmes simulés qui ont été comparés : les températures maximales de sortie, le comportement stationnaire ou instationnaire, le nombre de panaches, la température des panaches en développement sont autant de critères qui, validés, font gage de la qualité des résultats de simulations appliquées par la suite à un site. Le site de Rainbow est modélisé afin de répondre à la question : est-il possible, en utilisant un modèle numérique bidimensionnel et en considérant une circulation d'eau pure au sein d'un milieu poreux isotrope homogène d'obtenir les températures et flux massiques des fluides de sortie décrits dans la littérature ? Faut-il utiliser un modèle de champ de perméabilité plus élaboré comme celui présenté par Germanovich et Lowell (2004), où une zone centrale faiblement perméable est entourée par un canal en U de forte perméabilité ? Y a-t-il un biais lié à l'utilisation de la 2D ? Bien sûr, étant donné la connaissance morphologique et géologique du site de Rainbow, seule une modélisation conceptuelle est envisagée au cours de ce travail.

3.6.2. Article 1

Coupled modeling of thermics and hydrogeology with the Cast3M code: application to the Rainbow hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge, 36°14'N)

Florian Perez · Claude Mügler ·
Philippe Jean-Baptiste · Jean Luc Charlou

Received: 13 January 2012 / Accepted: 9 October 2012
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2012

Abstract We present a new numerical tool developed in the Cast3M software framework to model hydrothermal circulation. Thermodynamic properties of one-phase pure water are calculated from the International Association for the Properties of Water and Steam formulation. This new numerical tool is validated on several test cases of convection in closed-top and open-top boxes. Simulations of hydrothermal circulation in a homogeneous-permeability porous medium also give results in good agreement with already published simulations. This new numerical tool is used to construct a geometric and physical conceptual model of the Rainbow vent site at 36°14'N on the Mid-Atlantic Ridge. Several configurations are discussed, showing that high temperatures and high mass fluxes measured at the Rainbow site cannot be modeled with hydrothermal circulation in a homogeneous-permeability porous medium. These high values require the presence of a fault or a preferential pathway right below the venting site. We propose and discuss a two-dimensional single-pass model that allows us to simulate both high temperatures and high mass fluxes. This modeling of the hydrothermal circulation at the Rainbow site constitutes the first but necessary step to understand the origin of high concentrations of hydrogen issued from this ultramafic-hosted vent field.

Keywords Hydrothermal system · Mid-ocean ridge · Numerical modeling · Rainbow vent site · Permeability

1 Introduction

Hydrothermal activity at the axis of mid-ocean ridges is a key driver of energy and matter transfer from the interior of the Earth to the ocean floor. At mid-ocean ridges, seawater penetrates through the permeable young crust, warms at depth, and exchanges chemicals with the surrounding rocks. This hot fluid focuses and flows upwards and is then expelled from the crust at hydrothermal vent sites in the form of black or white smokers completed by diffusive emissions [15, 59, 66]. These heat-driven fluid flows are conditioned by multiple complex phenomena. According to the studied fields, chemical and physical clues can reveal, more or less clearly, the existence of phase separation [6–9, 28, 71], thermal and seismic fracturing, and retroactions of geochemical reactions such as microfractures or heat production [49, 60, 64].

In the last few decades, numerical modeling of mid-ocean ridge hydrothermal systems has been very helpful to partly explain the role of some phenomena, such as phase separation [19, 29, 41, 46]. Modeling of such complex systems requires high computational power. Thus, even quite recently, most of the studies about heat-driven fluids in porous media used the Boussinesq approximation [14, 37, 62]. In the Boussinesq approximation, all density variations are neglected except for the buoyancy term in the equation of motion. Most of the authors also assumed a linear dependence of fluid density with temperature and a constant fluid

F. Perez (✉) · C. Mügler · P. Jean-Baptiste
Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement,
CEA-CNRS-UVSQ, Orme des Merisiers,
91191 Gif-sur-Yvette, France
e-mail: florian.perez@lsce.ipsl.fr

F. Perez · J. L. Charlou
Département Géosciences Marines, Centre de Brest,
IFREMER, Plouzané, France

viscosity [4, 14, 37]. The main advantage of these approximations is to drastically reduce the degree of coupling between the partial differential equations and, therefore, to lower the computing time. However, it was shown that the linearized properties tend to stabilize the convection [67] and that the use of the Boussinesq approximation leads to underestimated water and heat fluxes [72] and to overestimated surface discharge of the system [16].

Recently, more complex codes have been developed using realistic pure-water properties [16, 18] or seawater properties [19, 24–26, 29, 30, 45]. Most of these codes are able to model multiphase flows and phase separation [19, 29, 30, 45, 46]. Other codes take the averaged properties of the hydrothermal fluid [24]. All these codes reproduced the high temperatures of exiting fluids from black-smoker hydrothermal sites. However, although the two-dimensional (2D) modeling leads to simulated heat and mass fluxes, which are in agreement with large space-scale estimate at about 100 MW/km of ridge [26, 46], a few models focused on a description of single-site fluxes. After the three-dimensional (3D) modeling of Travis et al. [69] who used linear properties and of Rabinowicz et al. [57, 58] who used the equations of state for seawater derived by Potter and Brown [56], Coumou et al. [17, 18] simulated a 3D hydrothermal circulation along the ridge axis using pure-water properties and showed that fluid flow converges in water columns which are regularly arrayed along the ridge axis. For a permeability $k = 10^{-13} \text{ m}^2$, they calculated water mass fluxes at the discharge zone on the order of $10^{-3} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, which is about ten times lower than the estimated fluxes of hydrothermal sites such as the Rainbow vent site [3, 33, 38].

Based on these previous studies, we developed a new numerical tool to model hydrothermal circulation in the perspective of geochemical applications.

The present paper describes the modeling tool that we developed in the Cast3M framework, its validation, and one application. Cast3M is a numerical simulation program that was first developed at the Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives in France for structural mechanics and thermohydraulics (<http://www-cast3m.cea.fr>). The starting point of this code considers that a given partial differential equation (PDE)-type problem can be solved by a sequence of elementary operators [53]. As a consequence, Cast3M, a free code for research and teaching that consists of a collection of more than 500 such operators, can be seen as a powerful toolbox to solve problems in many domains including mechanics, thermics, and hydraulics.

The first purpose of our paper is to present the use of Cast3M to the coupling of the heat transport equation

with fluid mass transport equations in a hydrogeological context. This new numerical tool and its validation are presented in Sections 2 and 3, respectively. Section 4 is devoted to the application of the code to modeling hydrothermal water circulation at mid-ocean ridges. We chose the Rainbow vent site which is located on the Mid-Atlantic Ridge at $36^{\circ}13.8'N$ – $33^{\circ}54.15'W$, at a depth of about 2,300 m. The first measurements of this site were taken in 1994 during the HEAT cruise-CD89 [32]. This site has since been explored and described several times [11, 12, 20, 63]. One of the most interesting chemical characteristics of the fluids emitted by the ten active chimneys of the Rainbow vent site is very high hydrogen concentrations. However, the origin of such high concentrations is still under discussion [12, 51, 63]. To understand and model the production of hydrogen, it is first necessary to have a baseline knowledge of the hydraulic characteristics of the site. In the last part of this paper, using a conceptual model of the Rainbow vent site, we investigate first-order consequences of the geometrical and physical configurations on the simulated fluxes and temperatures of the exiting fluids. Finally, the hydrogeological context of the Rainbow hydrothermal circulation is studied not only because of its unique chemical characteristics but also because of its available reported data, such as estimated mass fluxes [33, 39], measured temperatures [12, 20, 63], and, while debatable, the depth at which phase separation occurs at the Rainbow site [12], all of which are constraints for the conceptual modeling we present here (see Section 4.4).

2 Methods

2.1 Governing equations

The model we used in this study is based on equations of fluid mass and energy balance. The important parameters and unknowns are given in Table 1. Since the velocity of water through porous media is “of low value,” it is usually described by Darcy’s law:

$$\vec{v} = -\frac{k}{\mu_f} \left(\vec{\nabla} P - \rho_f \vec{g} \right). \quad (1)$$

By doing mass balance on an infinitely small volume, we can write the commonly used mass balance equation:

$$\frac{\partial \phi \rho_f}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \rho_f \vec{v} = 0. \quad (2)$$

If we assume that the compressibility of water is orders of magnitude greater than that of rock and consider

Table 1 Unknowns and physical parameters

Symbol	Quantity	Unit
α_f	Fluid expansivity	$^{\circ}\text{C}^{-1}$
β_f	Fluid compressibility	Pa^{-1}
λ_{eff}	Thermal conductivity	$\text{J m}^{-1} \text{s}^{-1} ^{\circ}\text{C}^{-1}$
μ_f	Fluid dynamic viscosity	Pa s
ρ_f	Fluid density	kg m^{-3}
ρ_r	Rock density	kg m^{-3}
c_f	Fluid isobaric heat capacity	$\text{J kg}^{-1} ^{\circ}\text{C}^{-1}$
c_r	Rock isobaric heat capacity	$\text{J kg}^{-1} ^{\circ}\text{C}^{-1}$
ϕ	Porosity	–
g	Gravitational acceleration	m s^{-2}
P	Pressure	Pa
T	Temperature	$^{\circ}\text{C}$
\vec{v}	Darcy velocity	m s^{-1}
k	Intrinsic permeability	m^2

that ρ_f is only a function of temperature T and pressure P , we obtain the basic mass balance equation:

$$\phi \rho_f \beta_f \frac{\partial P}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\rho_f k}{\mu_f} \vec{\nabla} P \right) - \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\rho_f^2 k}{\mu_f} \vec{g} \right) + \phi \rho_f \alpha_f \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (3)$$

where α_f and β_f are the thermal expansivity and compressibility of the fluid, respectively:

$$\alpha_f = - \frac{1}{\rho_f} \frac{\partial \rho_f}{\partial T} \bigg|_P, \quad (4)$$

$$\beta_f = \frac{1}{\rho_f} \frac{\partial \rho_f}{\partial P} \bigg|_T. \quad (5)$$

Since we assume local equilibrium between rock and water, the energy balance equation can be written as

$$(\phi \rho_f c_f + (1 - \phi) \rho_r c_r) \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\lambda_{\text{eff}} \vec{\nabla} T - \rho_f c_f \vec{v} T). \quad (6)$$

This formulation forces water to completely share the heat transported with rock. Thus, this formulation can, in a way, favor heat diffusion. Finally, the system to be solved is composed of the two spatial- and time-dependent coupled Eqs. 3 and 6.

2.2 Fluid properties

In mid-ocean ridge hydrothermal systems, water temperature and pressure can eventually vary from 2 to about 1,200 $^{\circ}\text{C}$ and from 10 to more than 500 bars, respectively. Consequently, the dependence on P and T of the thermodynamic properties of water such as density, thermal expansivity, compressibility, specific heat, and viscosity must be taken into account. We

used the International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS) formulation for the pure-water properties [35]. A polynomial formulation of the equations of state for seawater was also implemented [68]. Only single-phase flows are taken into account: involved fluids are pure water in supercritical state or pure water or seawater at lower temperatures and high pressure.

2.3 Numerical methods

Both Eqs. 3 and 6 can be written as the following transport equation:

$$\phi \frac{\partial C}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D \vec{\nabla} C - \vec{v} C) + S, \quad (7)$$

where the transported quantity C is the pressure P for the mass balance Eq. 3 and the temperature T for the energy balance Eq. 6. The generic transport Eq. 7 is solved in the framework of the Cast3M code (<http://www-cast3m.cea.fr>). We used a first-order implicit time scheme and a finite-volume method for spatial discretization with the BiCGSTAB solver [5]. BiCGSTAB is a biconjugate gradient stabilized algorithm for solving nonsymmetric systems [70]. This scheme was used with incomplete Crout lower-upper decomposition as a preconditioner. The diffusive part of Eq. 7 is solved with a finite-volume method using the multipoint flux approximation described in [1]. This scheme is conservative, and numerical evidence shows a second-order accuracy in the L2 norm [31, 44]. For the convective part, the spatial scheme depends on the value of the Peclet number Pe [44]: the scheme degenerates into a second-order accuracy centered scheme for dominant diffusion transport ($\text{Pe} < 2$) and into a first-order upwind scheme for dominant advective transport. Regardless of the Peclet number, this scheme remains stable on regular grids [44]. Here, the Peclet number, denoted Pe , is a dimensionless number calculated in each cell of the mesh as $\text{Pe} = (|\vec{v}| \ell / D)$, where ℓ is the characteristic length of the cell, $|\vec{v}|$ is the norm of the fluid velocity in the cell, and D is the diffusion coefficient defined in Eq. 7. The numerical scheme must be able to solve highly nonlinear coupled equations both at long and short time scales (from a few days to thousands of years) and spatial scales (from a few meters to several kilometers). Indeed, phenomena occurring over a few days or months, such as the birth of plumes in the established main circulation, and over a few meters scale, such as boundary layer destabilization or plume splitting, can have significant consequences on the overall behavior of the hydrothermal systems. Thus, we implemented two different algorithms to solve the coupled PDEs

(3–6). The first one is a simple sequential algorithm, which requires small time steps of calculation to be stable and accurate. In the second algorithm, the two PDEs (3–6) are linearized with a Picard's scheme and solved iteratively. The Picard's method is an iterative method for solving nonlinear equations [36]. It is a commonly used procedure for solving the nonlinear equation governing flow in variably saturated porous media [43, 55]. The general algorithm for Picard iteration can be described as follows. Consider a nonlinear equations written in the form

$$A \frac{\partial c}{\partial t} + Bc = S, \quad (8)$$

where A and B are matrices that depend on the unknown c and S is a vector. The standard Picard scheme is given by

$$\left(\frac{A^{n+1,k}}{\Delta t^{n+1}} + B^{n+1,k} \right) c^{n+1,k+1} = S^{n+1,k} + \left(\frac{A^{n+1,k}}{\Delta t^{n+1}} \right) c^n, \quad (9)$$

where k denotes the iteration number such that $c^{n+1,0} = c^n$ is the initial estimate, and where n is the time step. In Eq. 9, the left-side matrix and the right side are updated at each iterative cycle. The iteration is performed until satisfactory convergence is achieved. A typical criterion for checking convergence is given by

$$\frac{\max |c^{n+1,k+1} - c^{n+1,k}|}{\max |c^{n+1,k+1}|} \leq \epsilon, \quad (10)$$

where ϵ is a prescribed tolerance for the c value. In our case, we used the Picard's method with $\epsilon = 10^{-3}$. We always started our calculations with the Picard's iterative scheme because of its accuracy and stability. When it was possible, we switched the Picard's algorithm to the sequential algorithm to reduce computing time. In both algorithms, we first solve the energy balance equation and then the mass balance equation. Both sequential and iterative schemes have been tested in all the configurations presented in the following sections. They always led to very close results.

3 Numerical experiments

3.1 Experiments with the Boussinesq approximation

We first applied the numerical code to standard configurations using the Boussinesq approximation and linear dependence of density on temperature to compare numerical solutions with results already published.

In the Boussinesq approximation, all density variations are neglected except for the gravity term in Darcy's law. The fluid mass balance Eq. 2 reduces to the formulation for incompressible fluids

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0. \quad (11)$$

The fluid density is approximated by a linear function of temperature

$$\rho_f(T) = \rho_f(T_{\max}) \times [1 - \alpha_f(T - T_{\max})], \quad (12)$$

where α_f is the constant thermal expansivity of the fluid. In this section, we assume that the two terms $\rho_f c_f$ and $\rho_r c_r$ are equal and constant. Hence, the energy balance Eq. 6 reduces to

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\kappa_{\text{therm}} \vec{\nabla} T - \vec{v} T), \quad (13)$$

where κ_{therm} represents the thermal diffusivity of the saturated porous medium.

In the following, we note T_{\max} and T_{\min} the maximum and minimum temperatures, and ρ_{\min} and ρ_{\max} the corresponding densities given by Eq. 12. The problem is non-dimensionalized with the specific dimension L of the domain as the length scale, the temperature difference $\Delta T = (T_{\max} - T_{\min})$ as the temperature scale, the thermal conduction time $L^2/\kappa_{\text{therm}}$ as the time scale, the difference $\Delta \rho = (\rho_{\max} - \rho_{\min})$ as the density scale, $(k/\mu_f)\Delta \rho g$ as the velocity scale, and $\Delta \rho g L$ as the pressure scale. The dimensionless equations are the following:

- For the Darcy velocity,

$$\vec{v}^* = -(\vec{\nabla}^* P^* + \rho_f^* \vec{e}_z), \quad (14)$$

- For the mass balance equation,

$$\vec{\nabla}^* \cdot \vec{v}^* = 0, \quad (15)$$

- For the energy balance equation,

$$\frac{\partial T^*}{\partial t^*} + \text{Ra} \times (\vec{v}^* \cdot \vec{\nabla}^* T^*) = \vec{\nabla}^* \cdot (\vec{\nabla}^* T^*), \quad (16)$$

- For the fluid density,

$$\rho_f^*(T^*) = \rho_f^*(T_{\max}^*) \times [1 - \alpha_f \Delta T (T^* - T_{\max}^*)]. \quad (17)$$

Here, the asterisk $*$ means non-dimensionalized quantities, \vec{e}_z is the unit vector pointing upward, and the Rayleigh number Ra is a dimensionless parameter defined as

$$\text{Ra} = \frac{\Delta \rho g L k}{\mu_f \kappa_{\text{therm}}}. \quad (18)$$

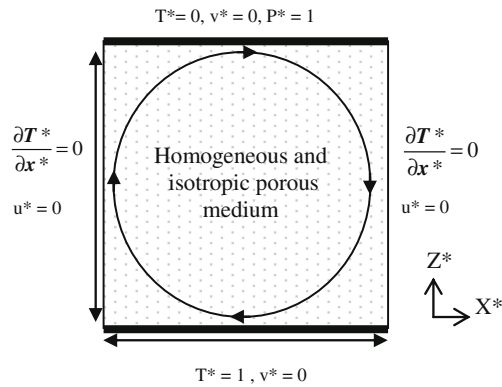


Fig. 1 Model setup for the convection in a closed-top system. Constant temperature and zero velocities are imposed both at the top and the bottom of the domain (u^* and v^* are the horizontal and vertical components of the dimensionless Darcy velocity, respectively)

This non-dimensional parameter determines the flow patterns and the temperature field. In addition to the Rayleigh number, it is useful to introduce another global measure of convective vigor, the Nusselt number Nu . For a layer heated from below, the Nusselt number can be defined as

$$Nu = - \int_0^1 \frac{\partial T^*}{\partial z^*} \bigg|_{z^*=0} dx^* \quad (19)$$

The Nusselt number provides a dimensionless measure of the heat flux and corresponds to the ratio of the observed conductive heat flux to that in the absence of convection. Since $Nu = 1$ when there is no convection, $(Nu - 1)$ is the dimensionless convective heat flux.

3.1.1 Convection in a closed-top system

In order to benchmark our numerical model, we first simulated convection in a closed box and compared our

results with previously published data [10, 14, 24]. Convection is confined in a two-dimensional box of length $L = 1$ and is driven by a vertical temperature difference ΔT . The top and bottom boundaries are isothermal and impermeable. The side boundaries are axes of symmetry (see Fig. 1). Calculations are performed with a two-dimensional mesh of 96×96 cells and 128×128 cells. We verified that spatial convergence was reached with such spatial resolutions. In all calculations, the maximum value of the Peclet number was lower than 2. As a consequence, the scheme is second-order accurate in space.

We performed simulations for three values of the Rayleigh number: $Ra = 800$, $Ra = 950$, and $Ra = 1,200$. For $Ra = 800$, the initial temperature field was a vertical diffuse field with a constant temperature gradient. The temperature field obtained at the end of the simulation performed at $Ra = 800$ was then used as initial condition for the calculations at $Ra = 950$ and $Ra = 1,200$ (Fig. 2). For these large Ra numbers, the simulated system is unsteady as the Nusselt number calculated at the bottom boundary oscillates with time (Fig. 3). As seen in Table 2, the time-averaged Nusselt numbers and oscillation frequencies calculated from Cast3M simulations are in good agreement with previously published studies [10, 14, 24, 34].

3.1.2 Convection in an open-top system

The second step was to simulate convection in an open-top 2D box. The bottom boundary is isothermal and impermeable; the side boundaries are axes of symmetry (Fig. 4). At the top boundary, the temperature of the fluid which penetrates the permeable medium is fixed at $T^* = 0$ although a zero heat flux condition is imposed for the fluid exiting the medium. Calculations

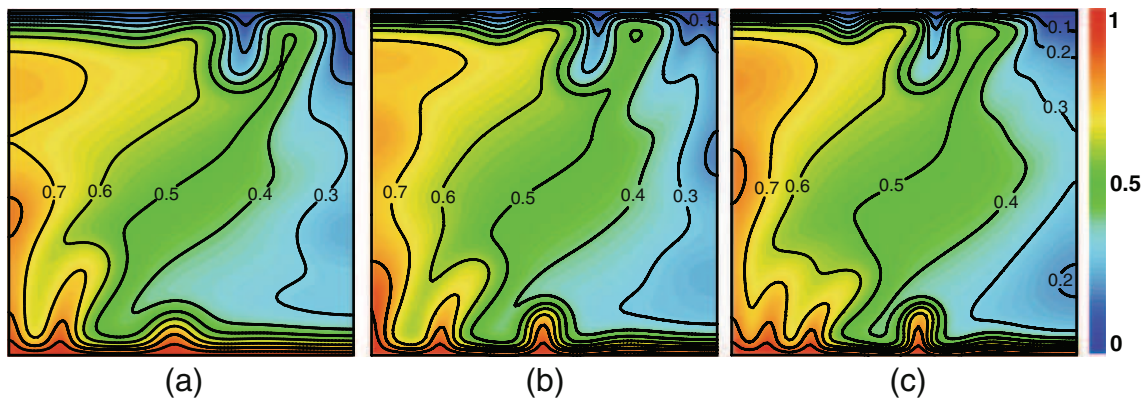


Fig. 2 Convection in a closed-top system. Temperature fields obtained at a non-dimensionalized time greater than 1, for various Rayleigh numbers: **a** $Ra = 800$, **b** $Ra = 950$, and **c** $Ra = 1,200$

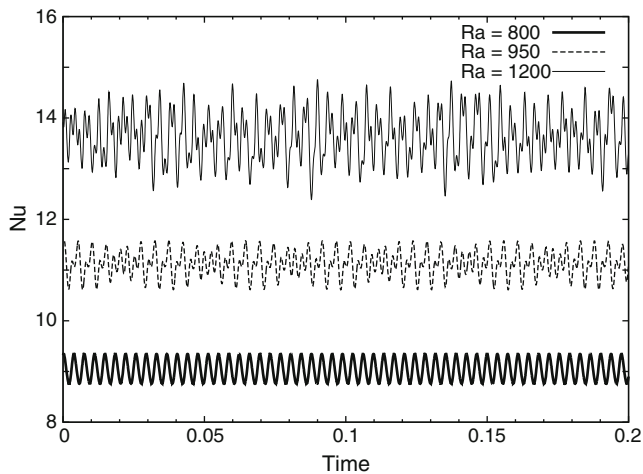


Fig. 3 Convection in a closed-top system. Time evolution of the Nusselt number for various Rayleigh numbers: $Ra = 800$, $Ra = 950$, and $Ra = 1,200$. A Fourier transformation leads to a unique oscillatory frequency $f_1=283$ for $Ra = 800$, to two frequencies, $f_1=399$ and $f_2=212$, for $Ra = 950$, and $f_1=595$ and $f_2=230$ for $Ra = 1,200$ (see Table 2)

are performed with the same mesh as the one used in Section 3.1.1.

We performed several simulations for Rayleigh numbers in the range 30 to 425 as well as 500 and 1,000. Figure 5 displays the evolution of steady-state Nusselt numbers as a function of the Ra number. It clearly

Table 2 Convection in a closed-top system

Ra	800	950	1,200	Reference
Nu_{seq}	9.1	10.9	13.6	This study, sequential algorithm
f_1	280	399	595	
f_2		212	230	
Nu_{ite}	9.12	10.9	13.6	This study, iterative algorithm
f_1	283	399	595	
f_2		212	230	
Nu	9.2	10.9	13.06	[24]
f_1	275	397	608	
f_2		200	228	
Nu	9.14			[14]
f_1	299			
f_2				
Nu	9.43		13.85	[10]
f_1			695	
f_2			261	
f_3			69	

Comparison of numerical results for three various Rayleigh numbers: $Ra = 800$, $Ra = 950$, and $Ra = 1,200$. Nusselt numbers Nu are averaged over a characteristic timescale and frequencies f_i are calculated from Fourier transformations. Nu_{seq} and Nu_{ite} denote the Cast3M results obtained with the sequential and iterative algorithms, respectively

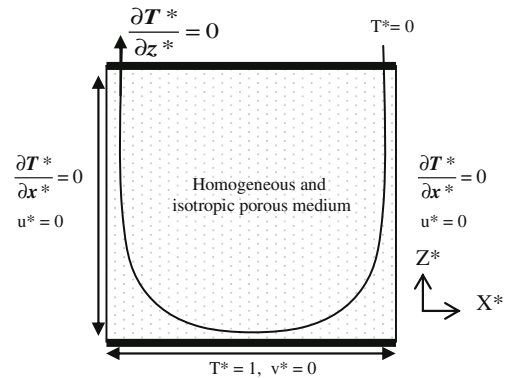


Fig. 4 Model setup for the convection in an open-top system. Fluid at $T^* = 0$ penetrates into the permeable medium and exits with a diffusive heat flux equal to zero

shows that the calculated Nusselt numbers obtained from Cast3M simulations are in good agreement with previously published results [14, 22, 24]. Figure 6a, b displays the evolution of the Nusselt number and the associated frequency spectra with time for a chaotic regime ($Ra = 500$) and a periodic regime ($Ra = 1,000$). For $Ra = 500$, the chaotic regime we simulated exhibits an evolution of the Nusselt number versus time which is similar to the one published by Cherkaoui and Wilcock [14]. The maximum of the Nusselt number reaches 14.7. Its minimum is 9.8 which corresponds to the linear horizontal part of the evolution. For $Ra = 1,000$, we found one fundamental oscillation frequency equal to 481, very close to the 514 ± 5 of Cherkaoui and Wilcock [14] and to the 490 of Fontaine and Wilcock [24]. The minimum value of the Nusselt number is equal to 17.8 and its amplitude to 1.05.

The Cast3M results for both open- and closed-top systems are in good agreement with the literature. These results confirm the stability and accuracy of our code and allow us to validate our numerical code in the case of the Boussinesq approximation.

3.2 Experiments with fluid properties function of T and P

Wilcock [72] and Coumou et al. [16] have shown that when taking into account the dependence of water properties on temperature and pressure, convection is much more vigorous than when the Boussinesq approximation is used. For a 1,000-m-deep domain with a bottom boundary condition $T = 1,000^\circ\text{C}$ and a low intrinsic permeability, Coumou et al. [16] showed that the surface area through which hot fluids exit is four times larger in simulations based on the Boussinesq approximation than in simulations in which the full Eqs. 3 and 6

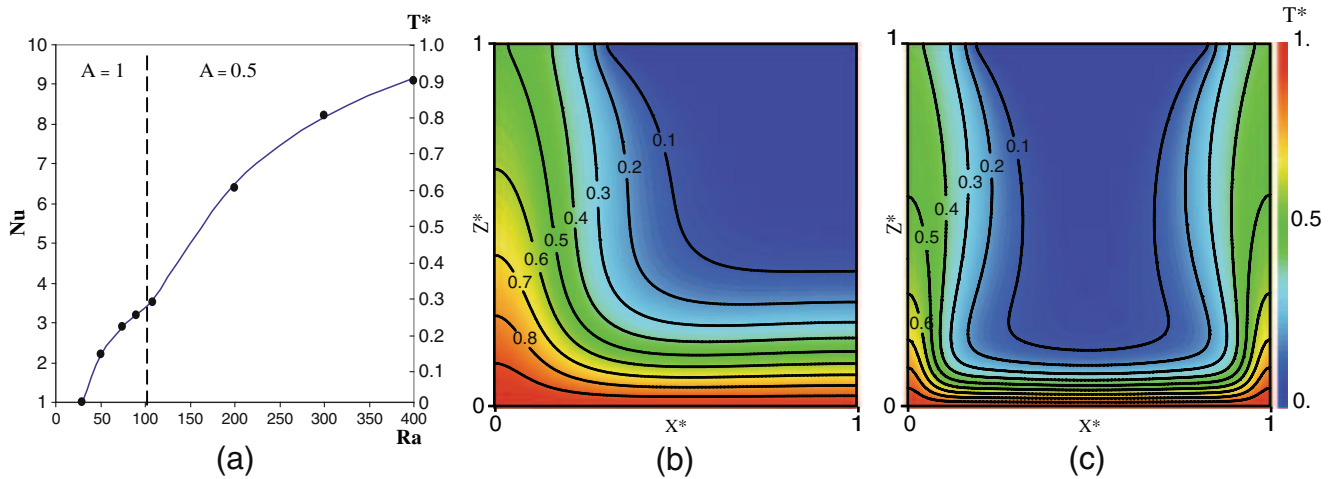


Fig. 5 Convection in an open-top system. **a** Steady-state Nusselt number Nu as a function of Rayleigh number Ra for a constant temperature top boundary. The solid line represents an interpolation from 15 simulations performed with Cast3M. Filled circles

indicate previously published data [14]. The A value corresponds to the aspect ratio of the convective cells (width/height). **b** and **c** are steady temperature field obtained for $Ra = 90$ and $Ra = 300$, respectively

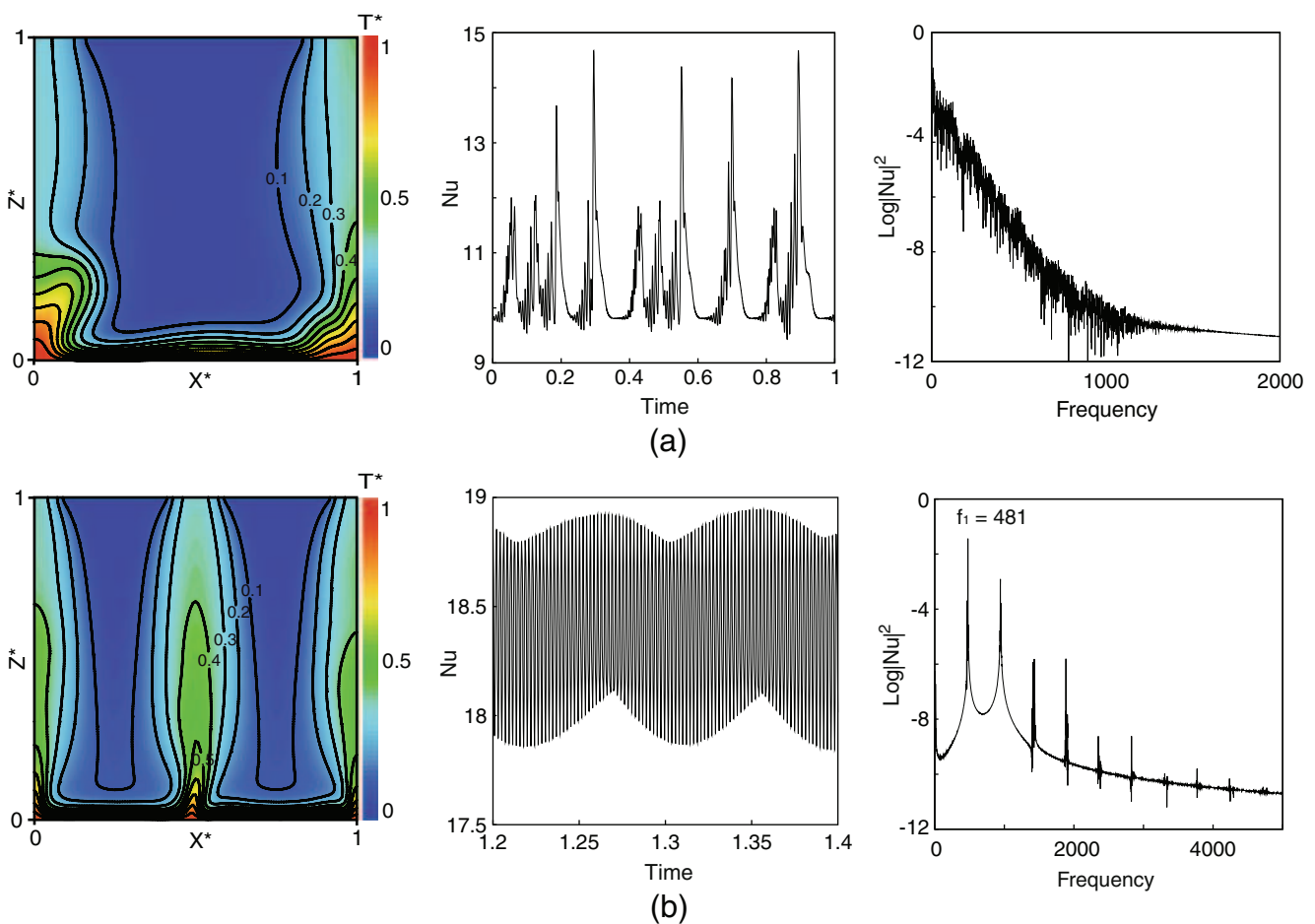


Fig. 6 Convection in an open-top system. Unsteady temperature fields (solid lines indicate isotherms), evolution of Nusselt number versus time, and frequency spectra from simulations for **a** $Ra = 500$ and **b** $Ra = 1,000$

and full equations of state (EOS) are solved together. In this subsection, we test the solving of the complete system of equations with full varying properties of pure water with temperature and pressure according to IAPWS formulation [35]. At low permeability values ($k = 10^{-15} \text{ m}^2$), the simulations performed by Coumou et al. [16] exhibit a steady-state convection with exiting fluid temperature about 385°C . With a greater permeability (10^{-14} up to 10^{-13} m^2), convection becomes unstable and fluid exits at about $375 \pm 20^\circ\text{C}$. Fontaine and Wilcock [24] used a model setup that is closer to the one used here for validations. They imposed a temperature of 600°C at the bottom of a 1,500-m-deep square box. For a permeability of about $2 \times 10^{-15} \text{ m}^2$, using seawater properties, they simulated a steady-state temperature field and an exiting fluid temperature of about 380°C . In the same paper, they also used permeabilities of about 4×10^{-15} and 10^{-14} m^2 , for which the exiting fluid temperature varied from 350 to 450 and from 380 to 450°C , respectively. We performed similar simulations to test our numerical scheme.

Convection is simulated in an open-top box as displayed in Fig. 7. The top boundary of the domain represents a flat seafloor at a constant pressure ($P = 240$ bars). The temperature of the fluid which penetrates into the permeable medium is fixed at $T = 2^\circ\text{C}$ although a zero heat diffusive flux condition is imposed for the fluid which exits from the medium. In this section, we use a Dirichlet-type condition at the bottom boundary of the domain for the temperature that we take equal to a cutoff value of 600°C [54, 73]. In the context of hydrothermal circulation, the cutoff designates the temperature at which rocks become too ductile to allow any through-flowing water. As our code is time intensive, only a coarse mesh made of 6,400 square cells is used. The surface area of the cells is equal to 350 m^2 . The permeability field is assumed homogeneous and isotropic. We investigate two values

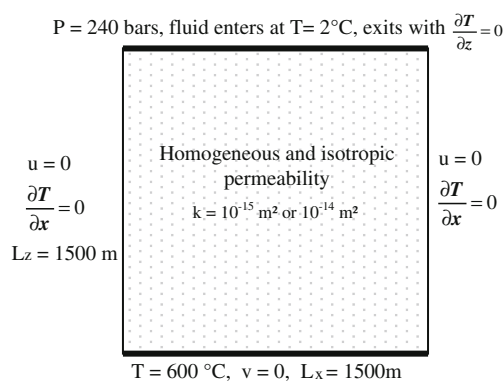


Fig. 7 Model setup used in Section 3.2

Table 3 Parameters used in all simulations

Symbol	Physical parameter	Value	Unit
α_f	Fluid expansivity	$-\frac{1}{\rho_f} \frac{\partial \rho_f}{\partial T} _P$	$^\circ\text{C}^{-1}$
β_f	Fluid compressibility	$\frac{1}{\rho_f} \frac{\partial \rho_f}{\partial P} _T$	Pa^{-1}
λ_{eff}	Thermal conductivity	2.0	$\text{J m}^{-1} \text{s}^{-1} ^\circ\text{C}^{-1}$
μ_f	Fluid viscosity	EOS	Pa s
ρ_f	Fluid density	EOS	kg m^{-3}
ρ_r	Rock density	2,700	kg m^{-3}
c_f	Fluid isobaric heat capacity	EOS	$\text{J kg}^{-1} ^\circ\text{C}^{-1}$
c_r	Rock isobaric heat capacity	880	$\text{J kg}^{-1} ^\circ\text{C}^{-1}$
ϕ	Porosity	0.1	—
g	Gravitational acceleration	9.81	m s^{-2}
k	Intrinsic permeability	Variable	m^2

of the intrinsic permeability: $k = 10^{-15} \text{ m}^2$ and $k = 10^{-14} \text{ m}^2$. The parameters of the model are given in Table 3.

Figure 8I and II displays the temperature and velocity fields obtained with a homogeneous permeability, equal to 10^{-14} and 10^{-15} m^2 , respectively. In both cases, as already mentioned, a constant temperature equal to 600°C is imposed at the bottom boundary of the domain. Although this temperature is lower than the $1,000^\circ\text{C}$ imposed in Coumou et al. [16], we found very similar behaviors. For $k = 10^{-14} \text{ m}^2$, the temperature and velocity fields are unsteady (Fig. 8I). The number of main plumes varies from 3 to 4 with time. The upward flow zones are narrow, from 100 to 300 m wide, and thin near the venting surface to between 50 and 150 m wide. Maximum venting temperatures oscillate between 335 and 365°C with a period on the order of decades. These values are lower than the one published in Fontaine and Wilcock [24], but in agreement with Coumou et al. [16] who imposed a much higher bottom temperature, a higher entering fluid temperature (10°C rather than 2°C), and a lower model thickness. For $k = 10^{-14} \text{ m}^2$, Fontaine and Wilcock [24] argued that the difference between their results and those published in Coumou et al. [16] was probably due to the higher pressure range (300–450 bars) explored and to the seawater properties used. The strongest velocity values are obtained from the upward flow zones where they are equal on average to $1.5 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$. The thinning of the flow section near the exiting zone is concomitant with the rise of the velocity value to about $4.5 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$. In the recharge zone, values of the Peclet number are always less than 2. On the contrary, near the heat source and in the upward zone, where the fluid flow focuses, the Peclet number

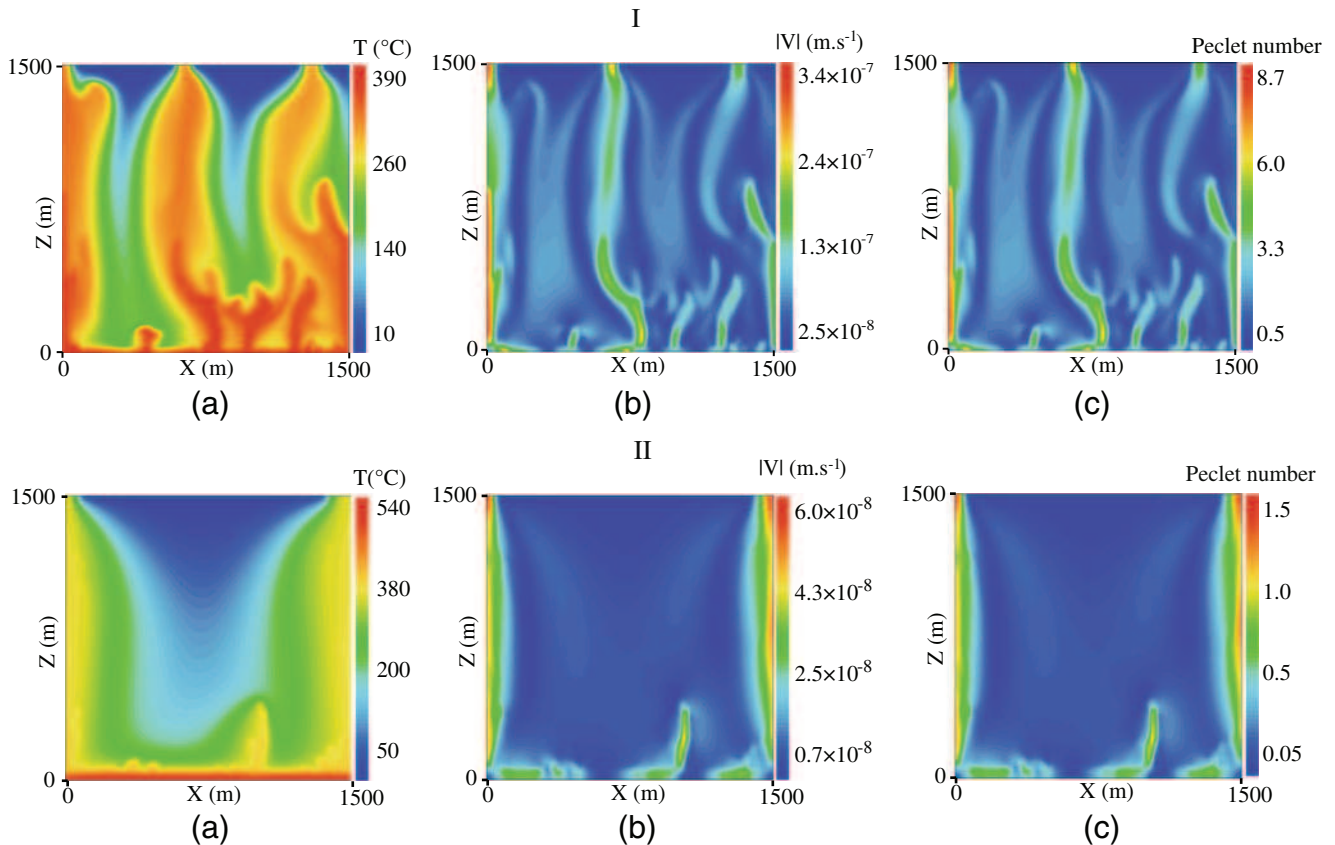


Fig. 8 Snapshots of the fields of (a) temperature, (b) velocity, and (c) Peclet number for (I) $k=10^{-14} \text{ m}^2$ and for (II) $k=10^{-15} \text{ m}^2$. A constant temperature (600°C) is imposed at the bottom of a 1,500-m-deep square domain (Section 3.2)

becomes greater than 2, reaching a maximum value of about 9.

For $k = 10^{-15} \text{ m}^2$ (Fig. 8II), although new plumes are forming in a period varying from 40 to 100 years at the middle of the bottom boundary, temperature and velocity fields are less unsteady than those obtained for $k = 10^{-14} \text{ m}^2$. Here again, the upward flow zones are narrow and get narrower similar to the venting surface. The two main plumes stay along the side boundaries. Close to the venting temperature published in Coumou et al. [16] and Fontaine and Wilcock [24], maximum venting temperatures stabilize at $370 \pm 5^\circ\text{C}$ and maximum velocities reach values of about $6 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$. As the Peclet number is always less than 1.5, the numerical scheme is everywhere second-order in space.

For a flat bottom boundary, Jupp and Schultz [40] showed that for identical pressures as those used in the present paper, plumes of pure water form at about 400°C when a temperature greater than 500°C is imposed at the bottom of a 1,000-m-deep domain. They also argued that isotherms higher than 400°C are confined to the thin bottom boundary layer. This behavior also has been observed in previous papers [16].

This result is still true in the case of the $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ system where phase separation can occur [19]. Figure 8I and II shows that in our calculations, regardless of the permeability value, the isotherm $T = 400^\circ\text{C}$ is also very close to the bottom boundary.

Although our model setup differs slightly from that of Coumou et al. [16] and coarse meshes are used, the results of the simulations we performed with the Cast3M code are fully consistent with their findings [16]. The fact that all the numerical simulations presented in Section 3 give results similar to those already published allows us to conclude that our numerical tool behaves satisfactorily and can be used safely for further applications.

4 Application: modeling of the Rainbow vent site

4.1 The Rainbow site: available data

The Rainbow vent field is located at $36^\circ 13.8' \text{N}$ – $33^\circ 54.15' \text{W}$ at a depth of about 2,275–2,335 m. It is 100 m long and 200 m wide [20, 27]. Since its discov-

ery [32] and the first analyses of venting fluid samples [13], the chemistry and temperature of the vents have remained stable for more than a decade [12, 13, 20, 63]. All vented fluids exhibit a similar temperature (between 354 and 367 °C) and a similar geochemical composition, suggesting that they are probably issued from a common source [12, 63]. The Rainbow vent site has an estimated lifetime of about 23,000 years [42]. Active and dead smokers are scattered on a sulfide mound with a small surface area (about 20,000 m²) [12, 50]. This suggests that the site location has been stable for at least 20,000 years.

Furthermore, all the chlorine end-member concentrations in the Rainbow fluids are significantly greater than in local ambient seawater (4.42 to 4.69 wt% NaCl at Rainbow versus 3.2 wt% for seawater). The stability of high-Cl fluid venting at Rainbow over more than 10 years may be interpreted as the result of a deep brine layer, formed by phase separation, that is supplying salt to the circulating hydrothermal fluid. This hypothesis is in agreement with recent multiphase simulations of brine–vapor interactions at mid-ocean ridge hydrothermal systems [19]. Indeed, Coumou et al. [19] showed that venting of exclusively high-salinity fluids can only be achieved by mining a previously formed brine layer with a single-phase fluid (NB. according to Coumou et al. [19], two-phase upflow zones are likely to form only for shallow ocean depths ~1,500 m). This is in line with the conclusions of Schoofs and Hansen [62] who show that venting of fluid with salinity higher than seawater is possible when the brine layer mixes with seawater convecting above it. Charlou et al. [12] used the high chlorinity of Rainbow vents to calculate the pressure and temperature at which a brine with a similar salinity would be produced from phase separation of seawater. The fluid is then assumed to travel in the single-phase area during upflow and to be vented at the seafloor. Charlou et al. [12] estimate from P – T – x diagram that this high-salinity fluid can be produced by the phase separation at $T \sim 430$ °C and $P \sim 370$ bars. This pressure is ~140 bars greater than the seafloor pressure, thus corresponding to a depth of 1,400 m. To which extent this depth can be used to constrain the thickness of the hydrothermal system is difficult to say. Phase separation may indeed occur deeper, producing a higher salinity brine, whose salinity may subsequently decrease by diffusion/mixing during upflow. How much deeper is difficult to constrain, because it depends on the efficiency of diffusion in the upflow zone, which is largely unknown. In a recent paper, Seyfried et al. [63] emphasized this lack of knowledge of the hydrothermal characteristics of the Rainbow site and stated that the temperature and pressure of the subseafloor reaction

zone at Rainbow cannot be determined unambiguously. Hence, they arbitrarily assumed a subseafloor temperature and pressure of 400 °C and 500 bars, respectively, which allowed them to use the experimental study of Saccocia and Seyfried [61] performed at a pressure of 500 bars. In our study, we assume a 1,400-m-thick system. A sensitivity analysis is made (see Section 4.3.1) that shows that this uncertainty on the thickness of the domain has a limited impact on the results and conclusions of our study.

Based on the ³He budget of the site, the estimated mass flux of hot seawater exiting at the Rainbow vent field is $490 \pm 220 \text{ kg s}^{-1}$ [33, 38]. The active chimneys of the Rainbow vent site lay on a 200-m-long and 100-m-wide field. Hence, the estimated mass flux per square meters, denoted Q_s , verifies

$$1.35 \times 10^{-2} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2} < Q_s < 3.55 \times 10^{-2} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}. \quad (20)$$

The aim of the following sections is to build 2D-model setups that can simulate the measured maximum temperatures and fluxes of the Rainbow site.

4.2 Initial model setup

Many different model configurations would be able to reproduce the venting characteristics observed in situ. However, we tried to constrain as much as possible the model setup from field data.

As already mentioned, the aim of our work is not to construct a precise model of the Rainbow hydrothermal site but rather to use a conceptual model of the site in order to identify the first-order physical controls of fluid convection at such black smoker systems. From chemistry and temperature data discussed in Section 4.1, we assumed that the fluid is in the single-phase regime and we used the IAPWS formulation for pure-water properties [35]. As the critical point of pure water is at $T = 373.976$ °C and $P = 220.6$ bars [35], the simulated pressures are always larger than the critical point, and the assumption of a single-phase fluid is justified. Such assumptions have also been done and discussed by Coumou et al. [18] to perform 3D simulations of mid-ocean ridge hydrothermal systems. Furthermore, by comparing results of advanced models such as CSMP++ [29, 30] or FISHES [45, 46] considering the systems H₂O–NaCl or only pure water, simulated temperature and flux values are close in the two cases. Using the model setup of Coumou [19], Driesner [21] showed that for an imposed pressure $P = 250$ bars at the top of their 2D model, simulation of hydrothermal circulation using pure-water or sea-

water properties exhibits similar venting temperatures. Hence, in the context of the Rainbow site, we assume that our simplifications have only minor consequences on the final results (see Sections 4.4 and 4.5).

In the case of a homogeneous permeability field and a flat bottom boundary, the 400 °C isotherm is confined to a thin (50 m deep) boundary layer, very close to the cutoff (see Section 3.2). Thus, as discussed in the previous section, the pressure $P \sim 370$ bars and the temperature $T \sim 430$ °C were used to estimate the depth of water circulation, giving a result of $L_z = 1,400$ m. However, if we consider the formation of brine due to phase separation, the uncertainty on the depth value might be about 200 m [19]. Thus, as the first step, we investigated the sensitivity of the system to the domain thickness in the range 1,200–1,600 m (see Section 4.3.1).

We first took permeability values on the order of 10^{-15} m², because the Peclet number is less than 2 (see Section 3.2); thus, our numerical scheme is second order. Furthermore, in Section 3.2, we showed that our simulation for $k = 10^{-15}$ m² was in good agreement with published results [16, 24]. For these two main reasons, we can rely on this permeability value to study the consequences of the change of the temperature boundary condition (see Figs. 7 and 9) and the consequences of the variation of the domain thickness. Nevertheless, estimated high values of mass fluxes at the Rainbow vent site require an investigation of greater permeability values [25, 45, 47, 48]. Hence, as the second step, we performed a sensitivity test for permeability with three values of k : $k = 10^{-14}$, $k = 10^{-13}$, and $k = 10^{-12}$ m² (see Section 4.3.2). For symmetry reasons, in all simulations, only half of the domain is simulated.

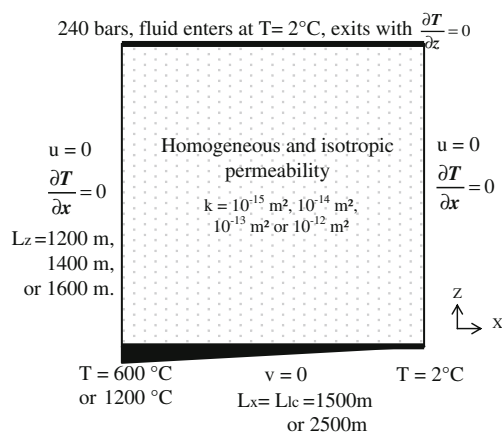


Fig. 9 Modeling of the Rainbow site. First model setup uses $L_x = 1,500$ m, in Sections 4.3.1 and 4.3.2, for simulations 1–6 (see Table 4). The second uses $L_x = 2,500$ m, in Sections 4.3.3 and 4.3.4, for simulations 7–9 (see Table 4)

The geological context of slow-spreading ridges does not fit with the layered crust model that is commonly representative of fast-spreading ridge geology [52]. Furthermore, the detailed mechanisms by which hydrothermal heat transfer occurs are not well constrained. Although several previous papers described the bottom boundary of their model realistically [18, 25, 26], we assumed a single-fluid source for all smokers (see Section 4.1) and imposed a Dirichlet boundary condition at the bottom of the domain: the bottom temperature decreases linearly from $T = T_{\max}$ from the lower left side of the domain to $T = T_{\min}$ along a distance L_{lc} (see Fig. 9). The values of T_{\max} , T_{\min} , and L_{lc} are strongly linked. In the first step, the temperature T_{\max} was fixed equal to the cutoff value 600 °C [54, 73]. We present a brief study of the influence of this choice of T_{\max} in Section 4.3.4. T_{\min} was fixed at 2 °C (temperature of ambient seawater). Imposing a decreasing temperature from the cutoff value to the ambient seawater value and a no-flow boundary at the bottom of the domain remains a conceptual choice. However, this is the simplest way to organize a single-plume hydrothermal circulation while restraining the numerical framework changes from the one of the validation cases. Furthermore, by doing this, cold water coming from the right side of the porous domain can horizontally displace along the bottom boundary, whereas a no-flow boundary is imposed at the right side. This allows us to observe the formation of the boundary layer and the temperature at which destabilization begins. Clearly, the no-flow condition of the bottom boundary takes a much more geological sense when we set T_{\max} to 1,200 °C (see Section 4.3.4). A preliminary study with a 3,000-m-wide domain allowed us to observe that more than 85 % of the fluid moved in the area located directly above the bottom boundary where increasing temperature was imposed. Hence, we limited the width of the domain L_x to L_{lc} . L_{lc} is equal to 1,500 m in Sections 4.3.1 and 4.3.2 (see Fig. 9) and is fixed to 2,500 m in Sections 4.3.3 and 4.3.4 (see Fig. 9). All other parameter values are the same as those already used in previous sections (see Table 2). In Sections 4.3.1 and 4.3.2, the mesh is made of 300-m² square cells. In Sections 4.3.3 and 4.3.4, the mesh is heterogeneous and made of 6,400 rectangular cells. The mesh is coarse at the top right corner where the greatest cell surface area is $\sim 2,000$ m². The grid fines towards the bottom and left-side boundary where the smallest surface area is 100 m². However, the high-permeability values, such as $k = 10^{-12}$ m², of simulations 6 and 9 are numerically demanding to be realistically described as the system becomes purely convective. Thus, in order to investigate the consequences of the use of a coarse

Table 4 Modeling of the Rainbow hydrothermal site

No.	L_x (m)	L_z (m)	k (m^2)	T_{\max} ($^{\circ}\text{C}$)
1	1,500	1,200	10^{-15}	600
2	—	1,400	—	—
3	—	1,600	—	—
4	—	1,400	10^{-14}	—
5	—	—	10^{-13}	—
6	—	—	10^{-12}	—
7	2,500	—	10^{-13}	—
8	—	—	—	1,200
9	—	—	10^{-12}	—

Parameters of the model setups for nine simulations: L_x and L_z are the domain width and thickness, respectively, k is the intrinsic permeability, and T_{\max} is the maximum temperature imposed at the lower left side of the domain

mesh, we also calculated simulations 6 and 9 using a very high-resolution mesh made of 16,000 and 19,200 grid elements, respectively. The surface value remains lower than 70 m^2 in a large zone above the bottom boundary. These surface values are much lower than the $25 \text{ m} \times 25 \text{ m}$ used by Lewis and Germanovich [46], and such a grid made of 75 m^2 elements is considered to be a high-resolution grid in Coumou et al. [16]. We refined the grid near the base of the domain. Thus, the boundary layer is supposed to develop in a grid made of 4-m^2 surface elements at the bottom left corner. This surface area increases to a value of 60 m^2 at the bottom right corner. Along the left boundary, the surface area of the elements increases from 4 to 100 m^2 . This high-resolution grid is regular and made of rectangular elements. It is adapted to the numerical scheme we used and ensures its stability [44]. Characteristics of all configurations are summarized in Table 4.

Finally, we will demonstrate and discuss the fact that high exiting temperatures and high values of fluxes, such as those measured at the Rainbow site, are con-

straints leading us to develop a more complex model in Sections 4.4 and 4.5.

4.3 Results

All simulations presented in this section started with a constant temperature field equal to T_{\min} and were pursued until the time-averaged venting temperature stabilized.

4.3.1 Influence of the domain thickness

We first investigated the sensitivity of the venting temperature to the thickness of the domain. We performed three simulations with three thicknesses: $L_z = 1,200$, $1,400$, and $1,600 \text{ m}$ (simulations 1–3 in Table 4). In all cases, the permeability of the porous medium is assumed homogeneous and equal to 10^{-15} m^2 . After some time, all simulations show the same global behavior: cold water enters into the domain through the top boundary facing the colder area of the bottom boundary (Fig. 10). This water travels downward, warms up near the bottom boundary layer, and finally returns to the top of the domain along the left boundary. We observed no clear influence of the thickness of the domain on the maximum fluid velocity value. In all cases, the velocity reaches its maximum value in the discharge zone, at a few hundred meters above the bottom boundary layer. This maximum value is about $5 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$. Finally, the density increases due to the cooling of the fluid as it moves upwards to the top boundary. As a consequence, velocity decreases.

Time-averaged temperature of exiting fluid decreases slightly as thickness increases: it is equal to 355 , 350 , and $346 ^{\circ}\text{C}$ for the $1,200$ -, $1,400$ -, and $1,600\text{-m-thick}$

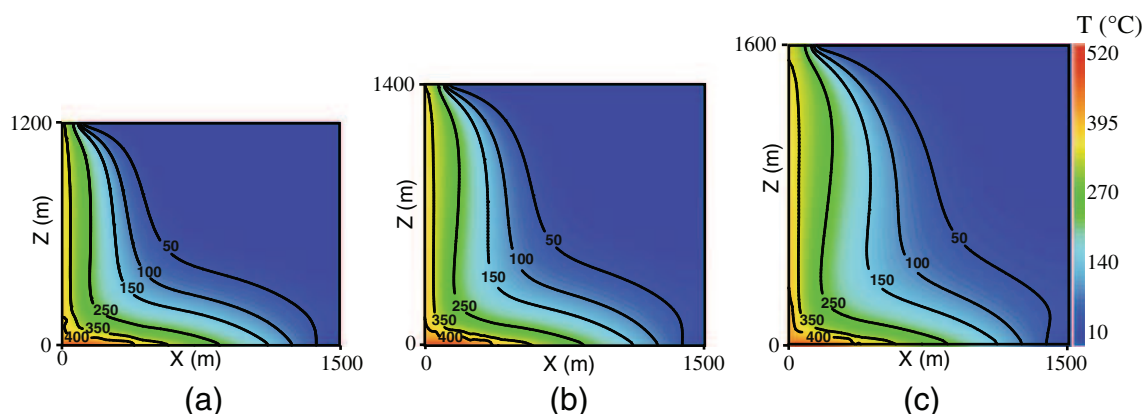


Fig. 10 Temperature fields for three various values of the domain thickness: **a** $L_z = 1,200 \text{ m}$, **b** $L_z = 1,400 \text{ m}$, and **c** $L_z = 1,600 \text{ m}$. In all three cases, $L_x = 1,500 \text{ m}$ and $k = 10^{-15} \text{ m}^2$ (Sec-

tion 4.3.1). A linearly decreasing temperature (from 600 to $2 ^{\circ}\text{C}$ from the left side to the right side) is imposed at the bottom of the domain

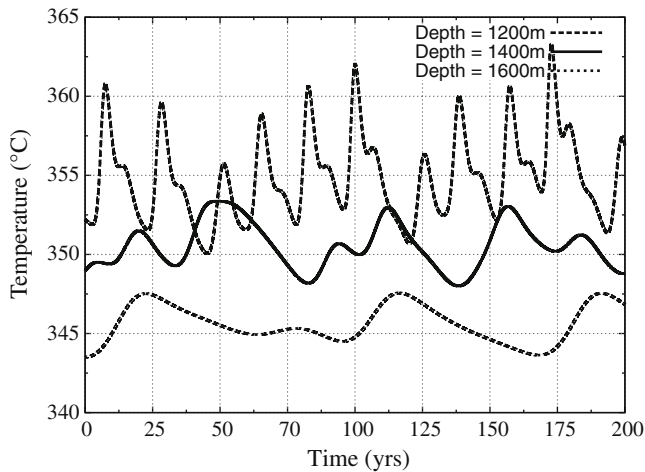


Fig. 11 Maximum temperature of the exiting hydrothermal fluid versus time for three various values of the domain thickness: $L_z = 1,200$ m (dashed line), $L_z = 1,400$ m (solid line), and $L_z = 1,600$ m (dotted line). In all three cases, $L_x = 1,500$ m and $k = 10^{-15}$ m². A linearly decreasing temperature (from 600 to 2 °C from the left side to the right side) is imposed at the bottom of the domain (Section 4.3.1)

domain, respectively (Fig. 11). These values are 15 to 24 °C lower than the exiting fluid temperature found when a constant bottom temperature is imposed (see Section 3.2). The maximum amplitude of oscillations also decreases as thickness increases: equal to 12, 8, and 5 °C for 1,200, 1,400, and 1,600 m, respectively. In the same way, the period of the oscillations increases: equal to about 20, 50, and 90 years for 1,200, 1,400, and 1,600 m, respectively. These observations are in agreement with the expected behavior for such a diffusive system. As depth increases, thermal-diffusion effects smooth the perturbations that growing plumes breed. Finally, we conclude that a small uncertainty on the depth domain has only a slight impact on both temperatures and fluid velocities. In the following, we will take $L_z = 1,400$ m, the depth value estimated in Charlou et al. [12] for the 430 °C isotherm.

4.3.2 Influence of permeability

In this section, we investigated the sensitivity of the simulated hydrothermal system to the permeability value. Three simulations were performed with three various homogeneous permeabilities: $k = 10^{-14}$ m², $k = 10^{-13}$ m², and $k = 10^{-12}$ m² (simulations 4–6 in Table 4). In each case, the thickness of the domain is equal to 1,400 m. Figure 12 displays the evolution versus time of the maximum temperature of exiting fluid at the top of the domain. We clearly observe that the maximum temperature decreases as permeability increases. This can be explained by two mechanisms

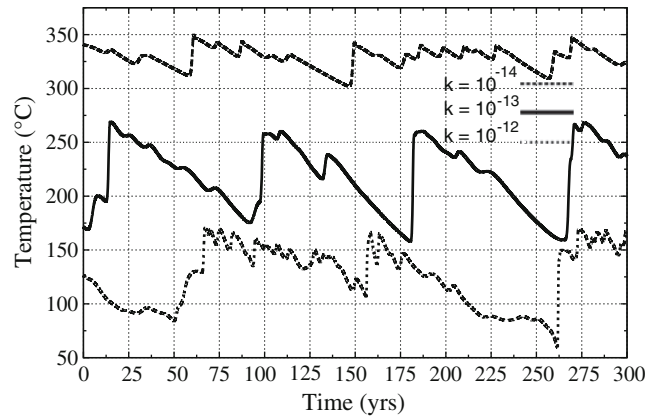


Fig. 12 Maximum temperature of the exiting hydrothermal fluid versus time for three various values of permeability: $k = 10^{-14}$ m² (dashed line), $k = 10^{-13}$ m² (solid line), and $k = 10^{-12}$ m² (dotted line). In all three cases, $L_x = 1,500$ m and $L_z = 1,400$ m. A linearly decreasing temperature (from 600 to 2 °C from the left side to the right side) is imposed at the bottom of the domain (Section 4.3.2)

that act in synergy: as the fluid flow becomes stronger, thermal diffusion at the bottom of the domain becomes less efficient for the water to warm up (see Fig. 13). Furthermore, next to the upward flow, the supply of cold fluid, its dilution in hot fluid, and the loss of heat by diffusion/dispersion become increasingly important. Meanwhile, amplitudes of oscillations clearly increase with permeability from a few degrees for $k = 10^{-15}$ m² to a hundred of degrees for $k = 10^{-13}$ m² and for $k = 10^{-12}$ m². Maximum fluxes per unit area (and total mass flux per meter of ridge), denoted Q_s in Section 4.1, are about 2×10^{-4} kg s⁻¹ m⁻² ($\sim 4 \times 10^{-2}$ kg s⁻¹ m⁻¹), 10^{-3} kg s⁻¹ m⁻² ($\sim 2 \times 10^{-1}$ kg s⁻¹ m⁻¹), and 4×10^{-3} kg s⁻¹ m⁻² ($\sim 8 \times 10^{-1}$ kg s⁻¹ m⁻¹) for $k = 10^{-14}$ m², $k = 10^{-13}$ m², and $k = 10^{-12}$ m², respectively. Regardless of the permeability value, the simulated fluxes of the exiting fluid are far lower than values inferred from geochemical data. When simulation 6 is computed using the 16,000-element grid, the bottom boundary layer is 0.5 to 2 m thick and is described by 1 to two horizontal layers of grid elements. The averaged maximum temperature is about 30 % higher than the one obtained with the coarse mesh previously used, but the maximum mass flux is similar ($\sim 5 \times 10^{-3}$ kg s⁻¹ m⁻²). Even if we strongly refined the calculation grid, the overall behavior of the system is close to the one previously described, and the main conclusions are the same as previously. Mass fluxes and temperatures are much lower than those expected.

4.3.3 Influence of the width of the domain

We performed a simulation with a 2,500-m-wide domain. The thickness of the domain is equal to 1,400 m,

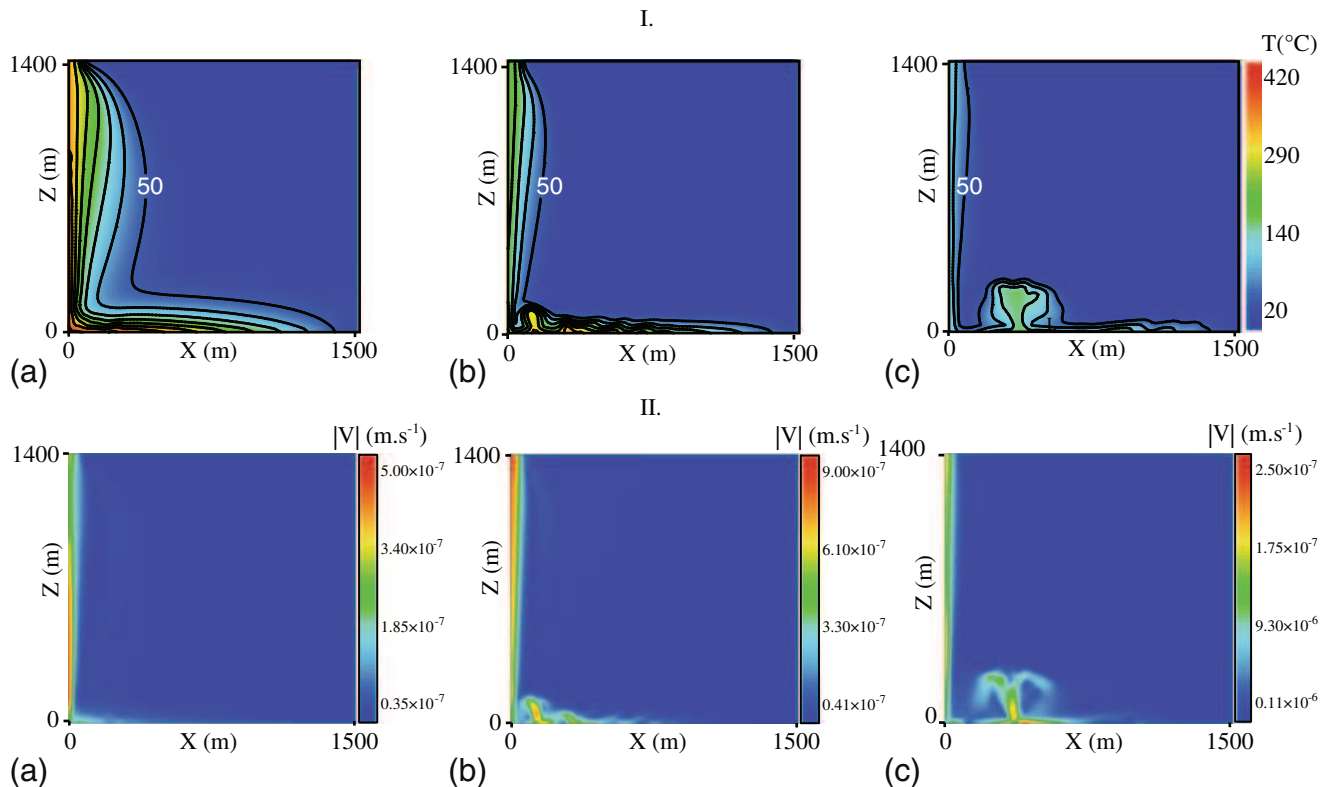


Fig. 13 Influence of permeability on (I) the temperature field and (II) the velocity field for three various values of permeability: (a) $k=10^{-14} \text{ m}^2$, (b) $k=10^{-13} \text{ m}^2$, and (c) $k=10^{-12} \text{ m}^2$. In all cases, $L_x=1,500 \text{ m}$ and $L_z=1,400 \text{ m}$. A linearly decreasing

temperature (from 600 to 2 °C from the left side to the right side) is imposed at the bottom of the domain (Section 4.3.2). In group I, solid lines are isotherms with values increasing from 50 °C by a 50 °C step

as in Section 4.3.2, and $k=10^{-13} \text{ m}^2$ (Fig. 9, simulation 7 in Table 4). In this case, the upflow zone remains on the extreme left side of the domain. The maximum value of the exiting fluid mass flux per unit area is $1.3 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. The total mass flux is about $10^{-1} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-1}$; thus, for a 200-m-long site, mass flux is of about 30–40 kg s^{-1} . Figure 14 displays the evolution

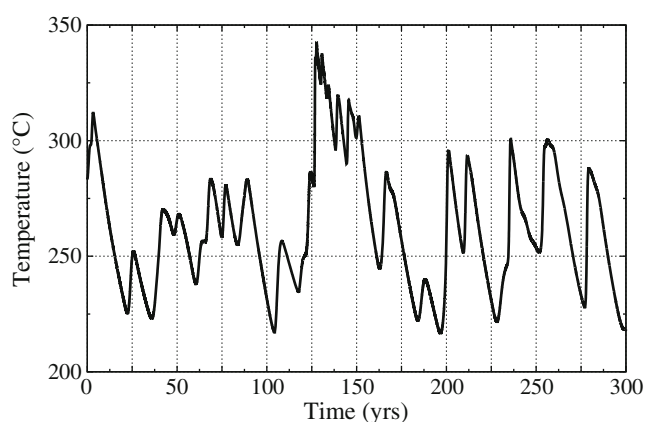


Fig. 14 Maximum temperature of the exiting fluid versus time for $k=10^{-13} \text{ m}^2$, $T_{\max}=600 \text{ °C}$ and $L_{ic}=2,500 \text{ m}$

of the maximum temperature of exiting fluid versus time. These temperatures range from 220 to 347 °C. Most of the peak values are about 300 °C. These values are logically greater than those obtained with a 1,500-m-wide domain (solid line in Fig. 12), because the heat-exchange surface area at the bottom of the domain is larger in the former case. However, here again, temperatures and fluxes remain much lower than in situ estimations.

4.3.4 Influence of the temperature imposed at the bottom of the domain

We performed a simulation with the same characteristics as in Section 4.3.3 except for T_{\max} that we fixed equal to 1,200 °C which is the liquidus of basalt [65] and thus the maximum temperature at which hydrothermal fluids could eventually be exposed. We investigated the system behavior for $k=10^{-13} \text{ m}^2$ and $k=10^{-12} \text{ m}^2$ (simulations 8 and 9 in Table 4). For $k=10^{-13} \text{ m}^2$, maximum temperatures of the exiting fluid oscillate between 340 and 370 °C with a period of about 4 years (Fig. 15). The discharge zone is situated at the top left

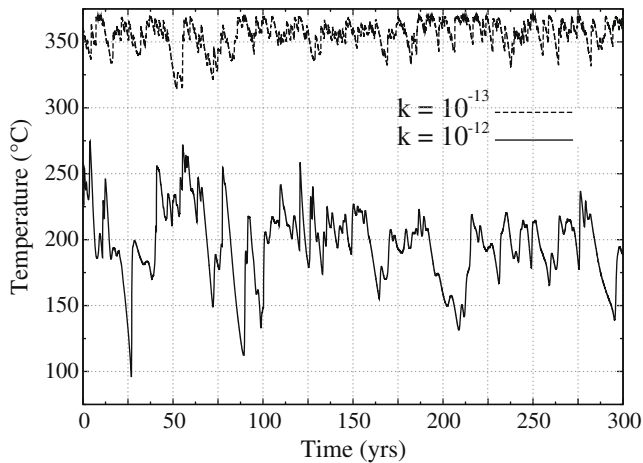


Fig. 15 Influence of the permeability on the maximum temperature of the exiting fluid versus time for $T_{\max} = 1,200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $L_{lc} = 2,500\text{ m}$, and for two various values of permeability: $k = 10^{-13}\text{ m}^2$ (dashed line) and $k = 10^{-12}\text{ m}^2$ (solid line)

corner and is 150 m wide; however, the zone through which the hottest fluids exit is much smaller (about 40 m wide) and moves with time. Maximum mass fluxes of fluid per unit area, Q_s , are about $3 \times 10^{-3}\text{ kg s}^{-1}\text{ m}^{-2}$. The total mass flux is about $2 \times 10^{-1}\text{ kg s}^{-1}\text{ m}^{-1}$; thus, for a 200-m-long site, mass flux is of about 40 kg s^{-1} .

These are on the same orders of magnitude as in Sections 4.3.2 and 4.3.3 despite the strong increase of fluid temperature. For $k = 10^{-12}\text{ m}^2$, maximum temperatures are still much lower than the measured $365\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 15). Oscillations of great amplitude ($>100\text{ }^{\circ}\text{C}$) occur, and the maximum temperatures of exiting fluid systematically vary by more than $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a year. The top of the discharge zone displaces continuously along the top of the domain because of the instability of the established plume. Some plumes in formation reach the top of the domain far before the previously established plume. Thus, they enhance the latest related instability and can sometimes lead to the disappearance of the previously established plume (Fig. 16). Other simulations performed with $L_{lc} = 3,500$ and $4,500\text{ m}$ (not shown here) confirmed this unstable behavior. The maximum total mass flux per meter of ridge is reached for $k = 10^{-12}\text{ m}^2$ and is equal to about $2\text{ kg s}^{-1}\text{ m}^{-1}$. This flux corresponds to a mass flux of 400 kg s^{-1} for a 200-m-long site such as the Rainbow site and is thus on the order of magnitude of the $490 \pm 220\text{ kg s}^{-1}$ related in Jean-Baptiste et al. [38]. However, the number of venting sites through which fluids exit is often higher than 1 and venting areas are unstable. Furthermore, the maximum mass flux value per unit area is about $8 \times 10^{-3}\text{ kg s}^{-1}\text{ m}^{-2}$, two times lower than the minimum

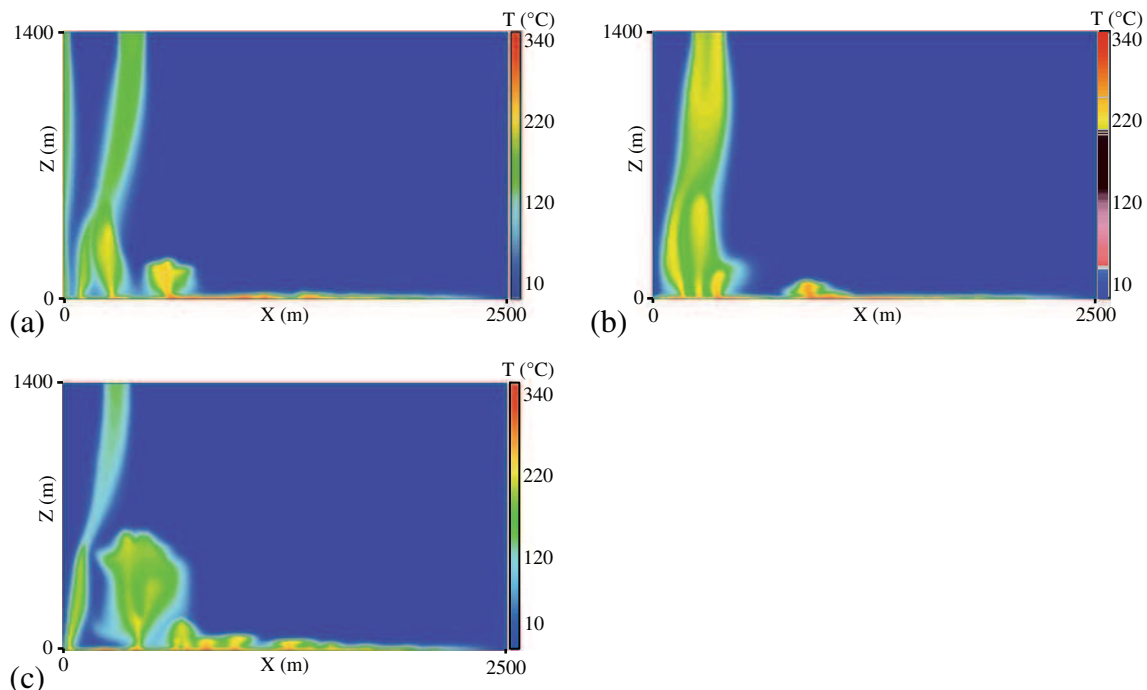
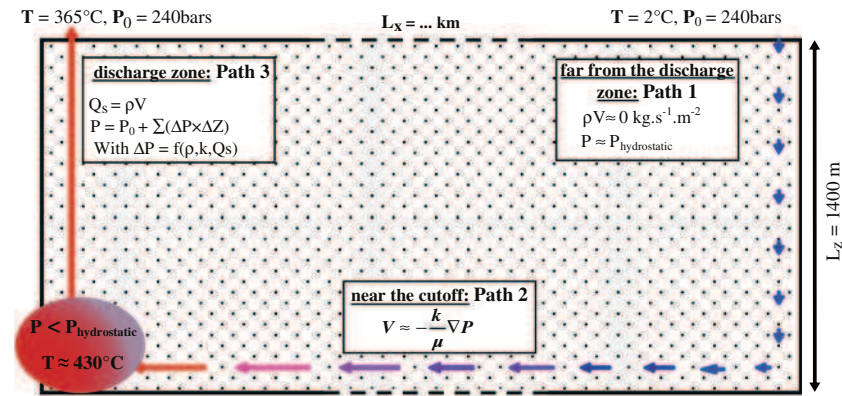


Fig. 16 Snapshots of the temperature field for $k = 10^{-12}\text{ m}^2$, $T_{\max} = 1,200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $L_{lc} = 2,500\text{ m}$ (simulation 9 in Table 4), at **a** $t = 560$ years, **b** $t = 800$ years, and **c** $t = 880$ years. The venting sites move permanently along the top boundary, and sometimes

they merge or disappear. The maximum temperature of exiting fluid oscillates between 150 and $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, and the maximum mass flux is $7.3 \times 10^{-3}\text{ kg s}^{-1}\text{ m}^{-2}$

Fig. 17 Sketch of a simplified hydrothermal circulation



estimated flux for the focused flow feeding the Rainbow venting site. When the 19,200-element grid is used for simulation 9, the boundary layer is described by two horizontal layers of grid elements. The average temperature of venting fluid is about 15 % higher, and maximum exiting temperatures display similar oscillation periods and amplitudes. Venting sites fed by the largest plumes form, merge, disappear, and reappear at the top boundary. Their number oscillates between 1 and 3. Maximum mass fluxes are identical to those obtained with the coarser mesh. Thus, here again, for any type of resolution mesh, the values of mass fluxes, venting sites location and number, and temperature do not match to the site descriptions made in the literature (see Section 4.1).

4.4 Discussion: high fluxes, an evidence of the necessity of a strong permeability pathway

Regardless of the permeability value, the resolution of the mesh, the width of the domain, and the bottom imposed temperature, we never obtained a single-venting site with satisfactory mass fluxes and venting temperatures. In particular, mass fluxes are always much lower than the related estimates of the literature [33, 38]. Even in simulation 8, which exhibits high venting fluid temperatures, the maximum mass flux is four times lower than the minimum expected. Furthermore, even with very high-resolution mesh, for permeabilities greater than $k = 10^{-15} \text{ m}^2$, the maximum temperature of exiting fluid we simulated decreases, whereas both the amplitudes of its oscillations and mass fluxes grow. With this model setup, we never reached the in situ estimated mass flux. The decrease of the maximum temperature with the permeability increase is in good agreement with Driesner [21]. With a high-resolution mesh and a second-order accuracy scheme, Driesner [21] showed that numerical simula-

tions matched with the fluxibility approach [40]. The increase of the number of venting sites with the permeability value and the decrease of the temperature at the base of the plume we observed also seem to be in agreement with this theoretical approach [21]. However, the Dirichlet-type boundary condition we imposed for the temperature boundary condition does not allow us to make a clear quantitative comparison. Finally, it seems difficult to obtain high mass fluxes and temperatures such as those related in the literature for the Rainbow vent site by using a 2D-homogeneous porous domain. A simple analysis using Darcy's law can confirm that we cannot obtain both high mass fluxes and high temperatures with a homogeneous permeability. In a simplified hydrothermal circulation, we can define three main zones, denoted by paths 1, 2, and 3 in Fig. 17. Paths 1, 2, and 3 correspond to the recharge zone, the bottom zone, and the discharge zone, respectively. Far from the discharge zone, in path 1 where the velocity of the entering flow is almost zero, we can assume a hydrostatic profile for the pressure field. At the bottom of the domain, along path 2, we assume that the fluid flow is horizontal. Hence, the velocity is only dependent on the pressure field. Thus, the maximum pressure at the bottom of the discharge zone at the beginning of path 3 is the hydrostatic pressure, about 390 bars in the considered case. At the same place, the maximum temperature is 430 °C and is equal to the estimated temperature of phase separation given for the Rainbow vent site [12]. In the discharge zone, which is denoted by path 3 in Fig. 17, according to our simulations, the flow is mainly upwards and the velocity field is vertical. Hence, all along path 3 where the hydrothermal flow is maximum, mass fluxes per square meter of hydrothermal water can be considered to be conservative and expressed as

$$\vec{Q}_s = \rho_f \vec{v} = -\frac{\rho_f k}{\mu_f} \left(\vec{\nabla} P + \rho_f g \vec{e}_z \right). \quad (21)$$

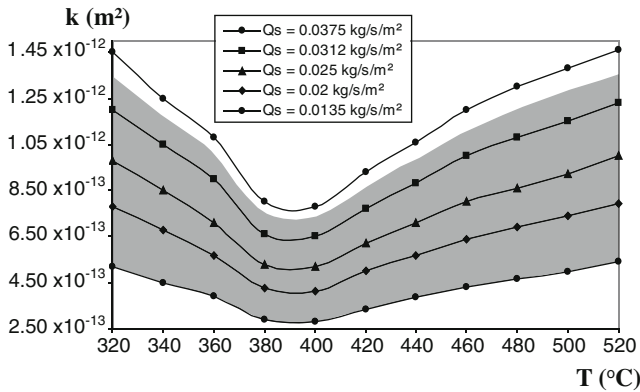


Fig. 18 Permeability values deduced from Eqs. 21 and 22 when a constant temperature is imposed all along path 3. Curves correspond to values of the water mass fluxes: from the top to bottom, mass flux Q_s is equal to 3.75×10^{-2} , 3.125×10^{-2} , 2.5×10^{-2} , 2×10^{-2} , and $1.35 \times 10^{-2} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, respectively. The grayed out area is the range of expected permeability values corresponding to the estimated seawater mass fluxes of the Rainbow site

Hence, the pressure gradient is given by

$$\vec{\nabla} P = -\frac{\mu_f}{\rho_f k} \vec{Q}_s - \rho_f g \vec{e}_z. \quad (22)$$

Using the IAPWS formulation for pure-water properties and several values of Q_s in the range given by Eq. 20, we calculated the pressure gradients and thus the pressure along path 3 as a function of the temperature profile and of the permeability k . The permeability k is assumed to be constant throughout the discharge zone. Then, for each temperature profile, we selected the permeability value that leads to a pressure reaching 390 bars at the bottom of the 1,400-m-deep domain. Figure 18 displays the permeability obtained from various temperature and mass flux values in path 3. It clearly shows that only a permeability of the discharge zone greater than $2.8 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ gives mass flux greater than the smallest estimated value ($1.35 \times 10^{-2} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, see Section 4.1). This permeability must be even greater than 10^{-12} m^2

for the greatest estimated value of the mass flux ($3.55 \times 10^{-2} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, see Section 4.1). Furthermore, the use of an averaged mass flux per square meter to calculate the pressure gradient minimizes the velocity value reached in the discharge zone by homogenizing the velocity field.

As shown in Section 4.3 and its subsections, for such high permeability, in the case of a homogeneous 2D permeability field, we did not succeed in obtaining fluids of high temperature ($>340^\circ \text{C}$) exiting at the venting site. Moreover, considering the high velocities reached in the hot fluid flow zone at such high permeabilities and the study of heat generation by serpentinization processes made by Allen and Seyfried [2], the measured temperature can probably not be reached and stabilized even if we take into account the heat production of serpentinization.

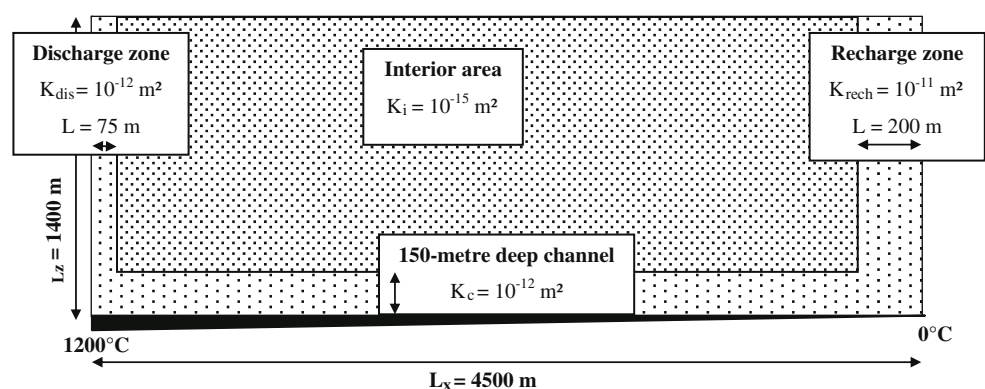
Thus, to model such a productive venting site as the Rainbow site, it is first necessary to assume the presence of a fault or a vertical preferential pathway that guides the flow of the discharge zone. Adjacent to this path, the recharge zone has to be of very low permeability ($<10^{-15} \text{ m}^2$) to avoid the cooling of the upward hydrothermal plume. Mineral precipitation could eventually amplify the isolation of the plume [23, 48]. The recharge zone, near the heat source, also has to be modeled by a high-permeability path at the bottom of the domain near the heat source to sustain the exiting flow. Such a model is very close to the single-pass model studied in previous papers [45, 47, 48].

4.5 A single-pass geometry to model the Rainbow vent site system

4.5.1 Model geometry

The purpose of this section is not to present a sensitivity test but to validate the assumption of the existence of a permeable channel. The total thickness of the domain

Fig. 19 Configuration of the single-pass geometry to model the Rainbow vent site



was chosen equal to 1,400 m according to the Rainbow vent field data (see Sections 4.1 and 4.3.1). The length L_{lc} is fixed equal to 4,500 m (see Fig. 19). This value is close to that estimated for the hydrothermal circulation of the Rainbow site by McCaig et al. [51]. No available data were found to constrain the surface area and permeability field of the recharge zone. Thus, above the last 200 m, along the right-side boundary, the recharge zone is schematically modeled by a 200-m-wide permeable zone. The heterogeneous permeability field is made of a low permeability zone ($k = 10^{-15} \text{ m}^2$) at the center of the domain. This zone is surrounded by a high-permeability path ($k = 10^{-12} \text{ m}^2$). The width of the path, equal to 75 m, is consistent with the venting surface of the Rainbow site. All along the bottom boundary, a 150-m-deep canal with a permeability $k = 10^{-12} \text{ m}^2$ links the recharge zone (right side) to the discharge zone (left side). Increasing the 150-m thickness of this canal would increase the amplitude of maximum temperature oscillations. The mesh is made of rectangular cells with a surface area of 400 m^2 at the top right corner of the domain and gradually decreasing towards the left side and bottom boundary. A minimum area of 100 m^2 is reached at the left bottom boundary.

4.5.2 Results

Figure 20 displays the temperature and mass flux fields when the hydrothermal circulation is established. The

Fig. 20 Modeling of the Rainbow vent site with a single-pass geometry. Snapshots of the fields of **a** temperature and **b** mass flux Q_s , when the hydrothermal circulation is established

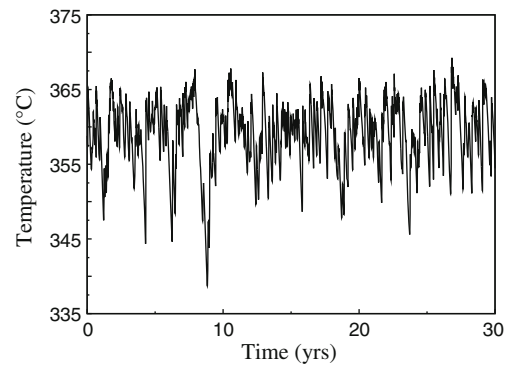
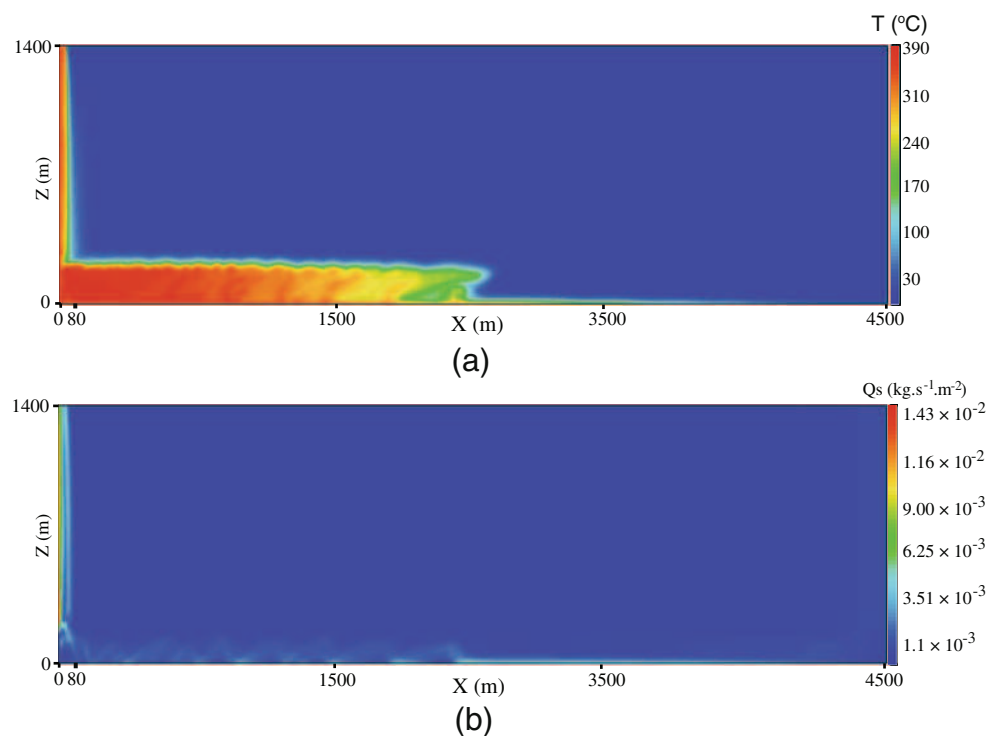


Fig. 21 Modeling of the Rainbow vent site with a single-pass geometry. The maximum temperature of the exiting hydrothermal fluid versus time, when the hydrothermal circulation is established

upward flow remains on the left wall of the pathway and the $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ isotherm is located about 30 to 40 m from the wall (see Fig. 20). This is in good agreement with the estimated dimensions of the Rainbow venting site, where the hottest hydrothermal fluids escape from the crust on a surface area of about $100 \text{ m} \times 200 \text{ m}$. Maximum temperatures of the exiting fluid reach $360 \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 21). At the top of the discharge zone, the mass flux values of the hydrothermal flow reach $1.1 \times 10^{-2} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. This value is lower than expected (at least $1.35 \times 10^{-2} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, see Section 4.3) but on the right order of magnitude.

5 Conclusion

We developed a new numerical tool in the Cast3M software framework to model hydrothermal circulation at ridge axis. We implemented two different algorithms to solve the coupled equations of fluid mass and energy balance. We employed a first-order implicit time scheme and a second-order finite-volume method for spatial discretization with the BiCGSTAB solver. The thermodynamic properties of one-phase pure water are calculated from the IAPWS formulation. This new numerical tool was validated on several test cases of convection in closed-top and open-top boxes. Simulations of hydrothermal circulation in a homogeneous-permeability porous medium also gave results in good agreement with already published simulations.

After having validated our numerical tool, we used it to construct a geometric and physical conceptual model of the Rainbow vent site. We showed that high temperatures and high mass fluxes measured at the Rainbow vent site cannot be modeled with a homogeneous-permeability porous medium. These high values require the presence of a fault or a preferential pathway right below the venting site. Hence, we constructed a single-pass model which is close to that introduced in previous papers [45, 48]. These conclusions imply that the hot reactive area of the hydrothermal circulation could be much smaller than previously expected in the case of a homogeneous-permeability porous medium. This smaller hot zone and its high water–rock ratio may have serious consequences for the current discussions about the source of hydrogen at the Rainbow vent site [12, 51, 63]. A sensitivity test will have to be made to provide a set of configurations to be used for modeling the geochemical behavior of the Rainbow vent site. Furthermore, other geometries than a 2D will have to be tested. Indeed, if we represent the Rainbow hydrothermal system as a quasi-axisymmetric system, the originally cold flow can concentrate progressively in the recharge zone as it warms up and reaches the upward flow. Thus, in this case, in the recharge zone, velocities required to support the venting flow can be less than those of the upward flow. This could increase temperatures and mass fluxes of the hydrothermal hot flow.

The final purpose of our work is to provide some keys to understanding the chemical characteristics of the fluids emitted by the active chimneys at the Rainbow vent site such as high concentrations of hydrogen. This paper will be a reference paper for future use of this code to model the geochemical behavior of the Rainbow hydrothermal field.

Acknowledgements Authors acknowledge Frédéric Dabbene, from the Commissariat à l’Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (Commissariat à l’Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives, Gif-sur-Yvette, France) for the fruitful discussions about numerical methods. They also acknowledge Sarah Ivory for her useful language help.

References

1. Aavatsmark, I., Barkve, T., Boe, O., Mannseth, T.: Discretization on unstructured grids for inhomogeneous, anisotropic media. Part I: derivation of the methods. *SIAM J. Sci. Comput.* **19**(5), 1700–1716 (1998)
2. Allen, D.E., Seyfried, W.E. Jr.: Serpentinization and heat generation: constraints from Lost City and Rainbow hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**(6), 1347–1354 (2004)
3. Baker, E.T.: Hydrothermal cooling of midocean ridge axes: do measured and modeled heat fluxes agree? *Earth Planet. Sci. Lett.* **263**, 140–150 (2007). doi:[10.1016/j.epsl.2007.09.010](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.09.010)
4. Berkowitz, B., Emmanuel, S.: Suppression and stimulation of seafloor hydrothermal convection by exothermic mineral hydration. *Earth Planet. Sci. Lett.* **243**(3–4), 657–668 (2006) doi:[10.1016/j.epsl.2006.01.028](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.01.028)
5. Bernard-Michel, G., Le Potier, C., Beccantini, A., Gounand, S., Chraïbi, M.: The Andra Couplex 1 test case: comparisons between finite-element, mixed hybrid finite element and finite volume element discretizations. *Comput. Geosci.* **8**(2), 187–201 (2004). doi:[10.1023/b:comg.0000035079.68284.49](https://doi.org/10.1023/b:comg.0000035079.68284.49)
6. Bischoff, J.L.: Densities of liquids and vapors in boiling NaCl–H₂O solutions—A PVTX summary from 300 °C to 500 °C. *Am. J. Sci.* **291**(4), 309–338 (1991)
7. Bischoff, J.L., Rosenbauer, R.J.: An empirical-equation of state for hydrothermal seawater (3.2 percent NaCl). *Am. J. Sci.* **285**(8), 725–763 (1985)
8. Bischoff, J.L., Rosenbauer, R.J.: Liquid-vapor relations in the critical region of the system NaCl–H₂O from 380 to 415 °C: a refined determination of the critical point and two-phase boundary of seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**(8), 2121–2126 (1988)
9. Butterfield, D.A., Massoth, G.J., McDuff, R.E., Lupton, J.E., Lilley, M.D.: Geochemistry of hydrothermal fluids from Axial Seamount hydrothermal emissions study vent field, Juan de Fuca: seafloor boiling and subsequent fluid-rock interaction. *J. Geophys. Res.* **95**(B8), 12895–12921 (1990)
10. Caltagirone, J.P., Fabrie, P.: Natural Convection in a Porous Medium at High Rayleigh Numbers. I: Darcy’s Model, vol. 8. Elsevier, Issy-les-Moulineaux (1989)
11. Charlou, J.L., Donval, J.P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., Holm, N.: Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36 °14’N, MAR). *Chem. Geol.* **191**(4), 345–359 (2002)
12. Charlou, J.L., Donval, J.P., Konn, C., Ondreas, H., Fouquet, Y.: High production and fluxes of H₂ and CH₄ and evidence of abiotic hydrocarbon synthesis by serpentinization in ultramafic-hosted hydrothermal systems on the Mid-Atlantic Ridge. *AGU Geophysical Monograph Series* **188**, 265–296 (2010)
13. Charlou, J.L., Fouquet, Y., Bougault, H., Donval, J.P., Etoubleau, J., Jean-Baptiste, P., Dapoigny, A., Appriou, P., Rona, P.A.: Intense CH₄ plumes generated by serpentinization of ultramafic rocks at the intersection of the 15

- °20'N fracture zone and the Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**(13), 2323–2333 (1998)
14. Cherkaoui, A.S.M., Wilcock, W.S.D.: Characteristics of high Rayleigh number two-dimensional convection in an open-top porous layer heated from below. *J. Fluid Mech.* **394**, 241–260 (1999)
 15. Corliss, J.B., Dymond, J., Gordon, L.I., Edmond, J.M., von Herzen, R.P., Ballard, R.D., Green, K., Williams, D., Bainbridge, A., Crane, K., Andel, T.H.: Submarine thermal springs on the Galapagos Rift. *Science* **203**, 1073–1083 (1979)
 16. Coumou, D., Driesner, T., Geiger, S., Heinrich, C.A., Matthi, S.: The dynamics of mid-ocean ridge hydrothermal systems: splitting plumes and fluctuating vent temperatures. *Earth Planet. Sci. Lett.* **245**(1–2), 218–231 (2006)
 17. Coumou, D., Driesner, T., Heinrich, C.A.: The structure and dynamics of mid-ocean ridge hydrothermal systems. *Science* **321**, 1825–1828 (2008)
 18. Coumou, D., Driesner, T., Geiger, S., Paluszny, A., Heinrich, C.A.: High-resolution three-dimensional simulations of mid-ocean ridge hydrothermal systems. *J. Geophys. Res.* **114**(B7), B07104 (2009) doi:[10.1029/2008jb006121](https://doi.org/10.1029/2008jb006121)
 19. Coumou, D., Driesner, T., Weis, P., Heinrich, C.A.: Phase separation, brine formation, and salinity variation at Black Smoker hydrothermal systems. *J. Geophys. Res.* **114**(B3), B03212 (2009). doi:[10.1029/2008jb005764](https://doi.org/10.1029/2008jb005764)
 20. Douville, E., Charlou, J.L., Oelkers, E.H., Biennu, P., Jove Colon, C.F., Donval, J.P., Fouquet, Y., Prieur, D., Appriou, P.: The rainbow vent fluids (36 °14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chem. Geol.* **184**(1–2), 37–48 (2002)
 21. Driesner, T.: The interplay of permeability and fluid properties as a first order control of heat transport, venting temperatures and venting salinities at mid-ocean ridge hydrothermal systems. *Geofluids* **10**, 132–141 (2010). doi:[10.1111/j.1468-8123.2009.00273.x](https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2009.00273.x)
 22. Emmanuel, S., Berkowitz, B.: Suppression and stimulation of seafloor hydrothermal convection by exothermic mineral hydration. *Earth Planet. Sci. Lett.* **243**(3–4), 657–668 (2006)
 23. Fontaine, F.J., Rabinowicz, M., Boulegue, J.: Permeability changes due to mineral diagenesis in fractured crust: implications for hydrothermal circulation at mid-ocean ridges. *Earth Planet. Sci. Lett.* **184**(2), 407–425 (2001)
 24. Fontaine, F.J., Wilcock, W.S.D.: Two-dimensional numerical models of open-top hydrothermal convection at high Rayleigh and Nusselt numbers: implications for mid-ocean ridge hydrothermal circulation. *Geochim. Geophys. Geosyst.* **8**(7), Q07010 (2007). doi:[10.1029/2007gc001601](https://doi.org/10.1029/2007gc001601)
 25. Fontaine, F.J., Cannat, M., Escartin, J.: Hydrothermal circulation at slow-spreading mid-ocean ridges: the role of along-axis variations in axial lithospheric thickness. *Geology* **36**(10), 759–762 (2008). doi:[10.1130/g24885a.1](https://doi.org/10.1130/g24885a.1)
 26. Fontaine, F.J., Olive, J.-A., Cannat, M., Escartin, J., Perol, T.: Hydrothermally-induced melt lens cooling and segmentation along the axis of fast- and intermediate-spreading centers. *Geophys. Res. Lett.* **38**, L14307 (2011)
 27. Fouquet, Y., Barriga, F., Charlou, J.L., Elderfield, H., German, C.R., Ondreas, H., Parson, L., Radford-Knoery, J., Relvas, J., Ribeiro, A., Schultz, A., Appriou, R., Cambon, P., Costa, I., Donval, J.P., Douville, E., Landure, J., Normand, A., Pelle, H., Ponsevera, E.: FLORES diving cruise with Nautila near the Azores—first dives on the Rainbow field: hydrothermal seawater/mantle interaction. *InterRidge News* **7**(1), 24–28 (1998). Open Access version: <http://archimer.ifremer.fr/doc/00070/18133/>
 28. Foustoukos, D.I., Seyfried, W.E.: Fluid phase separation processes in submarine hydrothermal processes. *Rev. Mineral. Geochem.* **65**, 213–239 (2007)
 29. Geiger, S., Driesner, T., Heinrich, C.A., Matthai, S.K.: Multiphase thermohaline convection in the earth's crust: I. A new finite element–finite volume solution technique combined with a new equation of state for NaCl–H₂O. *Transport Porous Med.* **63**(3), 399–434 (2006). doi:[10.1007/s11242-005-0108-z](https://doi.org/10.1007/s11242-005-0108-z)
 30. Geiger, S., Driesner, T., Heinrich, C.A., Matthai, S.L.: Multiphase thermohaline convection in the earth's crust: II. Benchmarking and application of a finite element–finite volume solution technique with a NaCl–H₂O equation of state. *Transport Porous Med.* **63**(3), 435–461 (2006) doi:[10.1007/s11242-005-0109-y](https://doi.org/10.1007/s11242-005-0109-y)
 31. Genty, A., Le Potier, C.: Maximum and minimum principles for radionuclide transport calculations in geological radioactive waste repository: comparison between a mixed hybrid finite element method and finite volume element discretizations. *Transport Porous Med.* **88**, 65–85 (2011)
 32. German, C.R., Parson, L.M., Team, H.S., Bougault, H., Collier, D., Critchley, M., Dapigny, A., Day, C., Eardley, D., Fearn, A., Flewellen, C., Kirk, R., Klinkhammer, G., Landure, J.Y., Ludford, E., Miranda, M., Needham, H.D., Patching, J., Pearce, R., Pelle, H., Radford-Knoery, J., Rouse, I., Scott, J., Stoffregen, P., Taylor, P., Teare, D., Wynar, J.: Hydrothermal exploration near the Azores Triple Junction: tectonic control of venting at slow-spreading ridges? *Earth Planet. Sci. Lett.* **138**(1–4), 93–104 (1996)
 33. German, C.R., Thurnherr, A.M., Knoery, J., Charlou, J.L., Jean-Baptiste, P., Edmonds, H.N.: Heat, volume and chemical fluxes from submarine venting: a synthesis of results from the Rainbow hydrothermal field, 36 °N MAR. *Deep-sea Res. Part I* **57**(4), 518–527 (2010)
 34. Graham, M.D., Steen, P.H.: Strongly Interacting Traveling Waves and Quasiperiodic Dynamics in Porous Medium Convection, vol. 54. Elsevier, Amsterdam (1992)
 35. Haar, L., Gallagher, J.S., Kell, G.S.: NBS/NRC Steam Tables: Thermodynamic and Transport Properties and Computer Programs for Vapor and Liquid States of Water in SI Units. Hemisphere Pub. Corp., Washington, DC (1984)
 36. Huyakorn, P.S., Pinder, G.F.: Computational Methods in Subsurface Flow, pp. 156–158. Academic, Orlando (1983)
 37. Iyer, K., Rüpke, L.H., Morgan, J.P.: Feedbacks between mantle hydration and hydrothermal convection at ocean spreading centers. *Earth Planet. Sci. Lett.* **296**(1–2), 34–44 (2010) ISSN 0012-821X. doi:[10.1016/j.epsl.2010.04.037](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.04.037)
 38. Jean-Baptiste, P., Fourré, E., Charlou, J.-L., German, C.R., Radford-Knoery, J.: Helium isotopes at the Rainbow hydrothermal site (Mid-Atlantic Ridge, 36 °14'N). *Earth Planet. Sci. Lett.* **221**(1–4), 325–335 (2004)
 39. Jean-Baptiste, P., Fourré, E., Dapigny, A., Charlou, J.L., Donval, J.P.: Deepwater mantle ³He plumes over the northern Mid-Atlantic Ridge (36 °N;40°N) and the Azores Platform. *Geochim. Geophys. Geosyst.* **9**(3), Q03010 (2008). doi:[10.1029/2007gc001765](https://doi.org/10.1029/2007gc001765)
 40. Jupp, T., Schultz, A.: A thermodynamic explanation for black smoker temperatures. *Nature* **403**, 880–883 (2000)
 41. Kawada, Y., Yoshida, S., Watanabe, S.: Numerical simulations of mid-ocean ridge hydrothermal circulation including the phase separation of seawater (vol 56, pg 193, 2004). *Earth Planets Space* **56**(4), 2 (2004)
 42. Kuznetsov, V., Cherkashev, G., Lein, A., Shilov, V., Maksimov, F., Arslanov, Kh., Stepanova, T., Baranova, N., Chernov, S., Tarasenko D.: ²³⁰Th/U dating of massive sulfides from the logatchev and rainbow hydrothermal fields

- (Mid-Atlantic Ridge). *Geochronometria*, vol. 25, pp 51–55 (2006)
43. Lehmann, F., Ackerer, P.: Comparison of iterative methods for improved solutions of the fluid flow equation in partially saturated porous media. *Transport Porous Med.* **31**(3), 275–292 (1998)
 44. Le Potier, C.: Finite volume scheme in two or three dimensions for a diffusion-convection equation applied to porous media with CASTEM2000. *Dev. Water Sci.* **55**(2), 1015–1026 (2004)
 45. Lewis, K.C., Lowell, R.P.: Numerical modeling of two-phase flow in the NaCl–H₂O system: 2. Examples. *J. Geophys. Res.* **114**(B8), B08204 (2009). doi:[10.1029/2008jb006030](https://doi.org/10.1029/2008jb006030)
 46. Lewis, K.C., Lowell, R.P.: Numerical modeling of two-phase flow in the NaCl–H₂O system: Introduction of a numerical method and benchmarking. *J. Geophys. Res.* **114**(B5), B05202 (2009). doi:[10.1029/2008jb006029](https://doi.org/10.1029/2008jb006029)
 47. Lowell, R.P., Germanovich, L.N.: *Hydrothermal Processes at Mid-Ocean Ridges: Results from Scale Analysis and Single-pass Models*. American Geophysical Union, Washington, DC (2004)
 48. Lowell, R.P., Gosnell, S., Yang, Y.: Numerical simulations of single-pass hydrothermal convection at mid-ocean ridges: effects of the extrusive layer and temperature-dependent permeability. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **8**(10), Q10011 (2007). doi:[10.1029/2007gc001653](https://doi.org/10.1029/2007gc001653)
 49. Marcaillou, C.: *Serpentinisation et production d'hydrogène en contexte de dorsale lente: approche expérimentale et numérique*. Sciences de la Terre, de l'Univers, et de l'Environnement, Université de Grenoble (2011)
 50. Marques, A., Barriga, F., Chavagnac, V., and Fouquet, Y.: Mineralogy, geochemistry, and Nd isotope composition of the Rainbow hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge. *Miner. Depos.* **41**, 52–67 (2006)
 51. McCaig, A.M., Cliff, R.A., Escartin, J., Fallick, A.E., MacLeod, C.J.: Oceanic detachment faults focus very large volumes of black smoker fluids. *Geology* **35**(10), 935–938 (2007). doi:[10.1130/g23657a.1](https://doi.org/10.1130/g23657a.1)
 52. Mével, C.: Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *C. R. Geosci.* **335**, 825–852 (2003)
 53. Millard, A.: Short description of CASTEM 2000 and TRIO-EF. In: Stephansson O., Jing L., Tsang C.-F. (eds.) *Coupled Thermo-hydro-mechanical Processes of Fractured Media*, pp. 559–564. Elsevier, Rotterdam (1996)
 54. Morton, J.L., Sleep, N.H.: A mid-ocean ridge thermal model: constraints on the volume of axial hydrothermal heat flux. *J. Geophys. Res.* **90**(B13), 11345–11353 (1985). doi:[10.1029/JB090iB13p11345](https://doi.org/10.1029/JB090iB13p11345)
 55. Paniconi, C., Putti, M.: A comparison of Picard and Newton iteration in the numerical solution of multidimensional variably saturated flow problems. *Water Resour. Res.* **30**(12), 3357–3374 (1994)
 56. Potter, R.W., II, and Brown, D.L.: The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0 ° to 500 °C at pressures up to 2000 bars based on a regression of available data in literature, U. S. Geol. Surv. Bull., 1421-C, pp. 36. (1977)
 57. Rabinowicz, M., Boulègue, J., Genthon, P.: Two- and three-dimensional modeling of hydrothermal convection in the sedimented Middle Valley segment, Juan de Fuca Ridge. *J. Geophys. Res.* **103**, 24045–24065 (1998)
 58. Rabinowicz, M., Sempéré, J.-C., Genthon, P.: Thermal convection in a vertical permeable slot: implications for hydrothermal circulation along mid-ocean ridges. *J. Geophys. Res.* **104**, 29275–29292 (1999)
 59. Rona, P.A., et al.: Black smokers, massive sulphides and vent biota at the Mid-Atlantic Ridge. *Nature* **321**, 33–37 (1986)
 60. Rudge, J.F., Kelemen, P.B., Spiegelman, M.: A simple model of reaction-induced cracking applied to serpentinization and carbonation of peridotite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **291**(1–4), 215–227 (2010)
 61. Saccoccia, P.J., Seyfried, W.E. Jr.: The solubility of chlorite solid solutions in 3.2 wt % NaCl fluids from 300–400 °C, 500 bars. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**(2), 567–585 (1994)
 62. Schoofs, S., Hansen, U.: Depletion of a brine layer at the base of ridge-crest hydrothermal systems. *Earth Planet. Sci. Lett.* **180**(3–4), 341–353 (2000)
 63. Seyfried Jr, W.E., Pester, N.J., Ding, K., Rough, M.: Vent fluid chemistry of the Rainbow hydrothermal system (36 °N, MAR): Phase equilibria and in situ pH controls on sub-seafloor alteration processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**(6), 1574–1593 (2011)
 64. Singh, S.C., Crawford, W.C., Carton, H., Seher, T., Combier, V., Cannat, M., Pablo Canales, J., Dusunur, D., Escartin, J., Miguel Miranda, J.: Discovery of a magma chamber and faults beneath a Mid-Atlantic Ridge hydrothermal field. *Nature* **442**(7106), 1029–1032 (2006)
 65. Sinton, J.M., Detrick, R.S.: Mid-ocean ridge magma chambers. *J. Geophys. Res.* **97**(B1), 197–216 (1992). doi:[10.1029/91jb02508](https://doi.org/10.1029/91jb02508)
 66. Spiess, F.N., et al.: East Pacific Rise: hot springs and geophysical experiments. *Science* **207**, 1421–1433 (1980)
 67. Straus, J.M., Schubert, G.: Thermal convection of water in a porous medium: effects of temperature and pressure-dependent thermodynamic and transport properties. *J. Geophys. Res.* **82**, 325–333 (1977)
 68. Sun, H., Feistel, R., Koch, M., Markoe, A.: New equations for density, entropy, heat capacity, and potential temperature of a saline thermal fluid. *Deep-Sea Res. Part I* **55**(10), 1304–1310 (2008)
 69. Travis, B.J., Janecky, D.R., Rosenberg, N.D.: Three-dimensional simulation of hydrothermal circulation at mid-ocean ridges. *Geophys. Res. Lett.* **18**, 1441–1444 (1991)
 70. Van der Vorst, H.: Bi-CGSTAB: a fast and smoothly converging variant of BI-CG for the solution of nonsymmetric linear systems. *SIAM J. Sci. Statist. Comput.* **13**, 631–644 (1992)
 71. Von Damm, K.L., Lilley, M.D., Shanks III, W.C., et al.: Extraordinary phase separation and segregation in vent fluids from the southern East Pacific Rise. *Earth Planet. Sci. Lett.* **206**, 365–378 (2003)
 72. Wilcock, W.S.D.: Cellular convection models of mid-ocean ridge hydrothermal circulation and the temperatures of black smoker fluids. *J. Geophys. Res.* **103**(B2), 2585–2596 (1998). doi:[10.1029/97jb03252](https://doi.org/10.1029/97jb03252)
 73. Wilson, D.S., Clague, D.A., Sleep, N.H., Morton, J.L.: Implications of magma convection for the size and temperature of magma chambers at fast spreading ridges. *J. Geophys. Res.* **93**(B10), 11974–11984 (1988). doi:[10.1029/JB093iB10p11974](https://doi.org/10.1029/JB093iB10p11974)

3.6.3. Conclusion – Discussion

Cet article valide donc l'outil numérique de simulation thermo-hydraulique développé sous Cast3M. L'application à la modélisation bidimensionnelle de la circulation hydrothermale du site de Rainbow suggère la présence d'une faille au droit du site, du moins d'un chemin préférentiel. S'ensuit nécessairement la présence du passage préférentiel inférieur sans lequel l'alimentation du flux focalisé de la zone de décharge n'est pas possible. Il est à noter que ce passage préférentiel limite la diffusion de NaCl. De plus, sa présence permettrait l'approche de Charlou et al. (2010) concernant l'estimation de la profondeur du site de Rainbow. Ce modèle à canal permet l'obtention de températures de sortie des fluides satisfaisantes, alors que la longueur du domaine reste assez faible, de l'ordre de 4500 mètres. Or, ces dimensions sont celles avancées par McCaig et al. (2007) à l'aide d'une approche isotopique. Étant donné la tendance à la mobilité des panaches pour des perméabilités supérieures à 10^{-13} m^2 , la présence d'un chemin préférentiel peut obéir à une logique géologique : elle peut expliquer la stabilité depuis plus de 20 000 ans de la localisation des événements sur une surface de quelques dizaines de milliers de mètres carrés.

Cette démonstration a cependant été réalisée sur un modèle bidimensionnel utilisant une boîte rectangulaire. Bien que ce type de modèle soit adopté dans la plupart des publications [Coumou et al., 2006; Fontaine and Wilcock, 2007; Lowell et al., 2007; Coumou et al., 2009b; Lewis and Lowell, 2009b], il est peu satisfaisant si on le compare aux résultats publiés de simulations 3D de haute précision [Coumou et al., 2009a]. En effet, les simulations 2D gommant les effets de concentration des flux qui doivent pourtant avoir une influence non négligeable dans le cas de sites isolés tels que le site de Rainbow. Pour preuve, la dernière application de notre article présente un modèle d'écoulement en chemin préférentiel : les températures de sortie sont exactement celles du site de Rainbow et les perméabilités utilisées sont celles prédites par le modèle 0D décrit dans l'article. Pourtant, les flux surfaciques de sortie restent très inférieurs aux flux attendus, et on observe une recirculation à l'intérieur du canal de la zone de décharge. Or, ce modèle 0D tient compte des équations de Darcy et de la conservation de la masse. Il tient donc compte du mouvement du fluide à une température correspondant à la température simulée dans le modèle 2D et le champ de pression modélisé en 2D répond à l'hypothèse utilisée dans le modèle 0D d'un faible écart de la pression vis-à-vis de la pression hydrostatique. Le modèle 0D correspond donc exactement à sa description plus fine réalisée en 2D. Ceci a conduit à conclure que c'est la géométrie 2D de la zone de recharge qui, en n'offrant pas assez de surface d'écoulement au flux d'eau froide de forte viscosité (10^{-3} Pa s), limite la capacité de circulation du système hydrothermal en son entier. À cela s'ajoute l'insuffisante superficie d'échange de chaleur entre le fluide et la frontière inférieure du modèle. On s'est donc attaché par la suite à développer un modèle axisymétrique, jamais utilisé à notre connaissance dans le domaine de l'hydrothermalisme océanique.

3.7. Application du modèle thermo-hydraulique à l'étude du site de Rainbow : apport de la modélisation axisymétrique

3.7.1. Résumé de l'article 2

Ce second article est issu d'un constat simple : la plupart des modélisations hydrothermales sont réalisées à l'aide de modèles bidimensionnels [Cherkaoui and Wilcock, 1999; Lowell and Germanovich, 2004; Coumou et al., 2006; Emmanuel and Berkowitz, 2006; Geiger et al., 2006; Fontaine and Wilcock, 2007; Lowell et al., 2007; Coumou et al., 2009b; Lewis and Lowell, 2009a; b; Rudge et al., 2010]. Or, ces modèles conduisent très souvent à des calculs de flux de chaleur, de l'ordre de la centaine de mégawatts, valeurs bien inférieures à celles estimées pour un site hydrothermal comme celui de Rainbow (de l'ordre du gigawatt). S'appuyant sur les conclusions du premier article, cet article reprend le modèle de passage préférentiel présenté par Lowell et Germanovich (2004). La configuration axisymétrique y est décrite en détails. Cette configuration revient à modéliser une tranche d'un site hydrothermal parfaitement concentrique. Bien que très idéalisée, cette configuration n'en est cependant pas moins réaliste qu'une configuration classique bidimensionnelle, et pourrait être plus appropriée à la modélisation de sites hydrothermaux isolés tels que celui de Rainbow. Cet article compare les résultats obtenus en 2D et en axisymétrique pour des configurations équivalentes, c'est-à-dire ayant la même longueur, la même surface de sortie après extrapolation au champ hydrothermal complet (on ne modélise dans les deux configurations qu'une tranche du système) et la même surface d'entrée du flux chaud à la base du panache.

3.7.2. Article 2

3.7. Application du modèle thermo-hydraulique à l'étude du site de Rainbow : apport de la modélisation axisymétrique

3.7.1. Résumé de l'article 2

Ce second article est issu d'un constat simple : la plupart des modélisations hydrothermales sont réalisées à l'aide de modèles bidimensionnels [Cherkaoui and Wilcock, 1999; Lowell and Germanovich, 2004; Coumou et al., 2006; Emmanuel and Berkowitz, 2006; Geiger et al., 2006; Fontaine and Wilcock, 2007; Lowell et al., 2007; Coumou et al., 2009b; Lewis and Lowell, 2009a; b; Rudge et al., 2010]. Or, ces modèles conduisent très souvent à des calculs de flux de chaleur, de l'ordre de la centaine de mégawatts, valeurs bien inférieures à celles estimées pour un site hydrothermal comme celui de Rainbow (de l'ordre du gigawatt). S'appuyant sur les conclusions du premier article, cet article reprend le modèle de passage préférentiel présenté par Lowell et Germanovich (2004). La configuration axisymétrique y est décrite en détails. Cette configuration revient à modéliser une tranche d'un site hydrothermal parfaitement concentrique. Bien que très idéalisée, cette configuration n'en est cependant pas moins réaliste qu'une configuration classique bidimensionnelle, et pourrait être plus appropriée à la modélisation de sites hydrothermaux isolés tels que celui de Rainbow. Cet article compare les résultats obtenus en 2D et en axisymétrique pour des configurations équivalentes, c'est-à-dire ayant la même longueur, la même surface de sortie après extrapolation au champ hydrothermal complet (on ne modélise dans les deux configurations qu'une tranche du système) et la même surface d'entrée du flux chaud à la base du panache.

3.7.2. Article 2

Two-dimensional versus axisymmetric modeling of the hydrothermal circulation at a mid-ocean ridge active site: application to a high temperature, mass-flux venting site

F. Perez^{1,2}, C. Mügler¹, P. Jean-Baptiste¹, and J. L. Charlou²

We have compared numerical simulations of the hydrothermal circulation at the Rainbow Vent site using two-dimensional and axisymmetric configurations. We show that the simulations using a two-dimensional rectangular domain model lead to underestimated mass fluxes, venting-surface areas, and exiting-fluid temperatures even when very high temperatures are imposed at the bottom of the domain. In contrast, simulations with an axisymmetric geometry, with realistic bottom temperatures, similar to those most commonly used in hydrothermal circulation models, give mass fluxes, venting-surface areas, and exiting-fluid temperatures within the range of measured values.

1. Introduction

Hydrothermal activity along the axis of mid-ocean ridges is a key driver for energy and matter transfer from the Earth's interior to the ocean floor. At mid-ocean ridges, seawater penetrates through the permeable young crust, warms at depth, and exchanges chemicals with the surrounding rocks. This hot fluid after converging and flowing upwards, is expelled from the crust at hydrothermal vent sites in the form of black or white smokers and diffusive emissions [Corliss et al., 1979; Spiess et al., 1980; Rona et al., 1986]. Travis et al. [1991] and Coumou et al. [2009a] simulated a three-dimensional (3D) hydrothermal circulation with a high-resolution mesh along a ridge axis. They obtained quite realistic results, showing that fluid flow is focused in water columns, which are in a regular array along the ridge axis. But because 3D simulations are time-intensive, most numerical simulations of hydrothermal circulations are two-dimensional (2D) [Cherkaoui and Wilcock, 1999; Coumou et al., 2006, 2009b; Fontaine and Wilcock, 2007; Fontaine et al., 2011; Iyer et al., 2010; Lewis and Lowell, 2009b; Lowell and Germanovich, 2004; Perez et al., 2012]. In a recent paper, we presented a 2D-modelling study of the hydrothermal circulation at the Rainbow site [Perez et al., 2012]. By constraining our conceptual 2D modeling with the data available for the Rainbow site, we showed that homogeneous 2D modeling failed to simultaneously reproduce the measured temperatures or the mass fluxes of the exiting fluid [Perez et al., 2012]. This result agrees well with those of Driesner [2010]. Using the model setup of Coumou et al. [2006], Driesner [2010] imposed a pressure of 25 MPa at the top of his

2D-model, and used a homogeneous permeability field. He showed that with a permeability value of 10^{-14} m^2 , the temperature of the exiting fluid systematically reduced, to less than 200°C , as the permeability increased up to 10^{-12} m^2 . Driesner [2010] concluded that this decrease of temperature was a result of the magnitude of the fluid fluxes: the large amount of fluid could not be warmed sufficiently by basal conductive heating. Perez et al. [2012] also showed that a single-pass model [Lowell and Germanovich, 2004] can simulate the temperature of the exiting fluid at the realistic temperature of about 365°C ; because hot fluid that circulates in the pass is prevented from mixing with the surrounding cold fluid. However, although this simulated mass flux is higher than that simulated with a homogeneous field, it is still 3 to 7 times lower than the in situ measured values for this site. We suggested [Perez et al., 2012] that the 2D geometry could be responsible for the lowering of the mass flux value. The purpose of the present paper is to investigate the influence of the hydrothermal circulation geometry, 2D or axisymmetric, on the simulated temperature and mass flux of the exiting fluid, and on the venting-surface area. In addition to the numerous data available in the literature for the Rainbow site, the isolated nature of this site makes it appropriate for such a study. We compared 2D and axisymmetric generic simulations using a single-pass model. Even if there is no specific geological reason to expect that such a site would behave perfectly as a single-pass hydrothermal site [Lowell and Germanovich, 2004], the use of this single-pass approach is very helpful because it allows relationships to be derived between 2D and 3D fluid flow. In this paper, the Cast3M modeling framework (<http://www-cast3m.cea.fr>) has been used with the numerical tool already described and validated by Perez et al. [2012]. Section 2 describes the conceptual modeling of the Rainbow hydrothermal field. Section 3 presents results and discussions about these simulations demonstrating the greater reality of the simulation using axisymmetric geometry over that using the 2D geometry.

2. Modeling of the Rainbow hydrothermal field

2.1. The Rainbow site: available data

The Rainbow Vent Field was discovered in 1994 [German et al., 1996]. It is located at $36^\circ 13.8' \text{N}$ - $33^\circ 54.15' \text{W}$ at a depth of 2275-2335 m. Since the first analyses of venting fluid samples [Charlou et al., 1998], the chemistry and temperature of the active vents have remained stable for more than a decade [Charlou et al., 1998, 2010; Douville et al., 2002; Seyfried et al., 2011]. Furthermore, the homogeneity of both chemistry and temperature (between 354 and 367°C) of the venting fluids led authors to assume a single fluid source for all smokers at this vent site [Charlou et al., 2010; Seyfried et al., 2011]. The ten active chimneys of the Rainbow Vent site emit hot fluids over a $20,000 \text{ m}^2$ area ($200 \text{ m} \times 100 \text{ m}$), corresponding to a discharge zone radius of 80 m for an axisymmetric geometry. Based on the

¹Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ, Orme des Merisiers, 91191 Gif-sur-Yvette, France

²Département Géosciences Marines, IFREMER-Centre de Brest, Plouzané, France

^3He budget of the site, the estimated mass flux of hot water exiting at Rainbow Vent Field is $Q = 490 \pm 220 \text{ kg s}^{-1}$ [Jean-Baptiste et al., 2004; German et al., 2010]. Hence, the estimated mass flux per square meter, Q_s , is constrained as:

$$1.35 \times 10^{-2} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2} < Q_s < 3.55 \times 10^{-2} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2} (1)$$

The water flux, Q_s , corresponds to a mean mass flux of hot water in the $20,000 \text{ m}^2$ -section of the discharge zone of the Rainbow site.

2.2. Model setup

The model setup is similar to that used by Perez et al. [2012] and is summarized in Figure 1. The Cl end-member concentrations in the Rainbow fluids are all significantly (up to 44%) greater than in local ambient seawater [Charlou et al., 2010; Seyfried et al., 2011]. As already discussed by Perez et al. [2012], this high Cl end-member concentration can be used to estimate the depth of the hydrothermal system (1400 m). Therefore, we set the modeled domain thickness to $L_z = 1400 \text{ m}$. We denote L_x the total width of the domain and tested different values (Table 1). Along the right side of the domain (Figure 1), the recharge zone is modeled schematically by a vertical 200 m wide permeable zone ($k_f = 10^{-11} \text{ m}^2$). On the left side of the domain, the discharge zone is described by an 80 m wide high-permeability path ($k_{dis} = 7 \times 10^{-13} \text{ m}^2$). The value of k_{dis} was estimated according to the zero-dimensional model presented by Perez et al. [2012]. This value is in good agreement with the values of permeability estimated by Lewis and Lowell [2009a, b] and the simple scaling relationship given by Lowell and Germanovich [2004]. A 150 m thick cross-flow zone, characterized by the same high-permeability value as the discharge zone ($k_c = k_{dis}$), links the discharge zone and the recharge zone at the bottom of the heterogeneous porous medium (Figure 1). The interior area comprises of a low-permeability porous medium ($k_i = 10^{-15} \text{ m}^2$). At the top of the domain, we impose a constant pressure of 24 Mpa. Using the model setup of Coumou et al. [2006], Driesner [2010] showed that for an imposed pressure of 25 Mpa at the top of their 2D model, simulation of hydrothermal circulation using either pure water or seawater properties produced similar venting temperatures. Thus, following Perez et al. [2012], we assume that the fluid is in the single-phase regime and we use the IAPWS formulation for pure water properties [Haar et al., 1984]. The pure fresh water enters at a temperature of 2°C and exits with a zero diffusive heat flux. The bottom boundary is impermeable, and we use a Dirichlet-type condition to impose a temperature value: the temperature decreases linearly from $T = T_{max}$ (Table 1) at the lower left side of the domain to $T_{min} = 2^\circ\text{C}$ at the right side. We investigated two values of T_{max} . The first is $T_{max} = 600^\circ\text{C}$ (Simulations 3, 5, 6, and 7 in Table 1). This temperature is the cutoff value which here designates the temperature at which rocks become too tensile to allow any through-flowing water [Morton et al., 1985; Wilson et al., 1988]. The second is $T_{max} = 1200^\circ\text{C}$ (Simulations 1, 2, and 4 in Table 1). This temperature corresponds to the liquidus of basalt. Thus, 1200°C is the maximum temperature that hydrothermal water could possibly encounter. The left and right boundaries are both zero-mass and zero-heat fluxes. In the axisymmetric geometry (Figure 1a), the two additional vertical-facing side boundaries are also zero-mass and zero-heat fluxes. These two additional sides form an angle θ equal to 1° . This low value avoids numerical problems that could appear with meshes that are too distorted. The 2D mesh comprises of rectangular cells with a surface area of 600 m^2 at the top right-corner of the domain and gradually decreasing towards the left side and bottom boundary. A minimum area of 75 m^2 is reached at the left bottom boundary. The axisymmetric grid follows the same rules as those of the 2D grid for the vertical-facing sides, whereas the thickness of the grid (y-axis) is $\sim 0.2 \text{ m}$ at the left side, and up to $\sim 80 \text{ m}$ at the right side when $L_x = 4500 \text{ m}$.

3. Results and discussion

3.1. Fluid temperatures

Table 1 summarizes the numerical results obtained from the seven simulations. Eight quantities are reported and these show strong differences between 2D and axisymmetric simulations. Figure 2a displays the evolution versus time of the maximum temperature of the exiting-fluid obtained from the four 2D simulations (Simulations 1 to 4 in Table 1). In Simulation 1, the maximum temperature T_{max} imposed at the left bottom corner of the domain is equal to 1200°C , and the domain length L_x is equal to 3500 m. The maximum temperature of the exiting-fluid is about $318 \pm 23^\circ\text{C}$ (Table 1). A greater domain length, $L_x = 4500 \text{ m}$ (Simulation 2 in Table 1) or $L_x = 5500 \text{ m}$ (Simulation 4 in Table 1), with the same imposed bottom temperature ($T_{max} = 1200^\circ\text{C}$) leads to temperatures of the exiting-fluid of about $360 \pm 10^\circ\text{C}$ and $351 \pm 10^\circ\text{C}$, respectively (Table 1, Figure 2a). These values are in good agreement with the in situ measured temperatures of the exiting-fluids. Figure 3 displays the temperature field obtained from Simulation 4. In this figure, from 500 to 1000 m on the left side of the cross-flow zone, the 150-meter high pathway is completely occupied by a hot fluid at about 390°C . Here, a strong convective motion homogenizes the hot fluid. However, directly above this zone, the hot upflow path of the discharge zone is much thinner than the recharge path (Figure 3), and the radius of the venting area ($R_{venting} \sim 30 \text{ m}$ in Table 1) is much lower than the expected radius of around 50 to 100 m. These small simulated venting area widths are correlated with the presence of a secondary recirculation which takes place in the discharge path in all 2D simulations. As temperatures of the fluid in the cross-flow zone reach high values (390°C), this secondary recirculation could be due to a lack of cold-water supply in the cold recharge zone. This is discussed in Section 3.3. In Simulation 3, where L_x is also equal to 4500 m but where T_{max} is more realistic ($T_{max} = 600^\circ\text{C}$), the maximum exiting-fluid temperature is much lower, only around $255 \pm 15^\circ\text{C}$ (Table 1 and Figure 2a). Thus with a 2D geometry, it seems impossible to simulate the high temperatures of the exiting-fluid of the Rainbow site without imposing very high temperatures at the bottom domain, such as the liquidus of basalt. But these temperatures cannot be sustained in rock with such high permeability directly involved in hydrothermal circulations for more than a few decades [Fontaine et al., 2011].

Figure 2b displays the evolution versus time of the maximum temperature of the exiting-fluid obtained from the three axisymmetric simulations (Simulations 5 to 7 in Table 1). Figures 4 and 5 display the temperature fields obtained after a quasi-steady state circulation was established from Simulations 5 and 7, respectively. In the axisymmetric Simulation 5, T_{max} and L_x are equal to 600°C and 2500 m, respectively. The simulated venting fluid temperature $T_{vent max}$ is equal to $332 \pm 18^\circ\text{C}$ (Simulation 5 in Table 1 and in Figure 2b). This value is much lower than the measured temperatures. Nevertheless, whereas the exiting temperatures are too low, Figure 4 shows that the hot-temperature flow occupies the whole high-permeability discharge path. Simulations 6 and 7, performed with wider axisymmetric domains and with $T_{max} = 600^\circ\text{C}$, yield venting fluid temperatures of about $353 \pm 8^\circ\text{C}$ and $362 \pm 7^\circ\text{C}$,

respectively (Simulations 6 and 7 in Table 1). These values are close to those obtained for the 2D Simulations 2 and 4, and are in good agreement with the in situ measurements. In Simulations 6 and 7, the discharge path only contains fluid whose temperature is greater than 345°C (Figure 5). In contrast, the hot temperatures of the upward flow only occupy a few meters of the discharge path in the 2D simulations ($R_{venting} \sim 30$ m in Table 1 and Figure 3).

In all axisymmetric simulations, the temperature of the exiting-fluid decreases quickly outside of the discharge zone, from 300°C at about 100 m from the left boundary, to 2°C at about 150 m (Figs. 4 and 5 and $R_{300^\circ C}$ in Table 1). In Table 1, we denote L_{destab} the distance that the fluid travels into the cross-flow zone (i.e. distance from the lower right corner of the domain) before it reaches the zone where the hot boundary layer becomes unstable and where thermal plumes form. This length is much lower in the axisymmetric simulations than in the 2D simulations, i.e. the distance for the hot boundary layer to destabilize and emit plumes is much lower in the case of the axisymmetric simulations.

3.2. Mass fluxes and venting-surface areas

In all axisymmetric simulations (Simulations 5 to 7 in Table 1), the maximum mass fluxes Q_{smax} ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$) in the discharge zone are all much greater than the minimum value of the estimated fluxes at the Rainbow Vent site ($Q_{minR} = 1.35 \times 10^{-2} \text{ kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$, see Section 2.1). In Table 1, we denote $R_{Q_{smin}}$ the distance from the left corner of the venting zone where the mass flux is equal to Q_{minR} . In the axisymmetric simulations, $R_{Q_{smin}}$ is of similar width of the high-permeability discharge zone.

In the set of 2D simulations, Simulations 1, 2, and 4 show that an increase of the length L_x induces a slight increase in the maximum mass flux (Q_{smax} in Table 1). However, even with the longest domain ($L_x = 5500$ m) and the hottest lower boundary ($T_{max} = 1200^\circ\text{C}$), Simulation 4 yields a maximum mass flux ($Q_{smax} = 1.49 \times 10^{-2} \text{ kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$) which is only slightly greater than the minimum estimated fluxes at the Rainbow Vent site and affects only a very small area (see Table 1, Simulation 4, $R_{Q_{smin}}$).

Furthermore, all 2D simulations provide simulated venting-surfaces, which are about 30 m wide (see $R_{venting}$ in Table 1), regardless of L_x . This value of $R_{venting}$ is much less than the 80 m of the discharge-path width, and we observed secondary circulation in the discharge pathway for all the 2D simulations (Figure 3).

We also calculated the total mass flux at the top of the discharge zone. This quantity is denoted Q_{tot} in Table 1. For the 2D configurations, Q_{tot} is calculated in two different ways. First, we assume that the half-width of the venting-surface is equal to $R_{exit} = 80$ m. As the total venting-surface is equal to 20,000 m^2 , we can deduce that the value of the venting-surface length along the y-axis is $L_y = 125$ m. This gives:

$$\begin{aligned} Q_{tot} &= \frac{20,000}{R_{exit}} \int_0^{R_{venting}} Q_{2D \text{ venting}} dx \\ &= 250 \int_0^{R_{venting}} Q_{2D \text{ venting}} dx. \end{aligned} \quad (2)$$

Second, we take $R_{exit} = R_{venting}$. This gives:

$$Q_{tot} = \frac{20,000}{R_{venting}} \int_0^{R_{venting}} Q_{2D \text{ venting}} dx. \quad (3)$$

The total mass fluxes for the axisymmetric simulations are given by:

$$Q_{tot} = \frac{360}{\theta} \int_0^{R_{venting}} Q_{Axisymmetric} \theta x dx$$

$$= 360 \int_0^{R_{venting}} Q_{Axisymmetric} x dx. \quad (4)$$

The value of Q_{tot} for each simulation is given in Table 1. For $L_x = 4500$ m, the calculated mass flux is 4 to 12 times greater in the axisymmetric simulation (Simulation 7 in Table 1) than in the 2D simulation (Simulation 3 in Table 1). Table 1 clearly shows that the axisymmetric model greatly improves mass fluxes. Furthermore, the total mass fluxes obtained from the axisymmetric simulations are systematically in the range of the total mass fluxes that were estimated at the Rainbow site. Simulations have been performed with a permeability value equal to $7 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ both in the discharge and in the cross-flow zones. This value is within the range that Lewis and Lowell [2009a], Lewis and Lowell [2009b] and Perez et al. [2012] determined to be necessary to support the high estimated mass fluxes of hydrothermal systems. Furthermore, in all axisymmetric simulations, the majority of the mass fluxes involve high exiting-fluid temperatures. Most of all, simulations 6 and 7 yield values of water mass fluxes for which hot water is at a temperature greater than 350°C. These values are in good agreement with the estimated fluxes of hot fluids determined by Jean-Baptiste et al. [2004] and German et al. [2010]. Strikingly, the lengths of these modeled domains are of the same order of magnitude as the circulation dimensions estimated by McCaig et al. [2007]. Finally, in axisymmetric simulations, the recharge area is about 300 times larger than the discharge area. This ratio is in agreement with the results of Lowell and Yao [2002] who argued that the effective recharge area must be at least two orders of magnitude larger than the discharge area.

3.3. Discussion

2D models greatly underestimate the simulated temperatures and mass fluxes of the exiting-fluid. In contrast, axisymmetric simulations provide surface areas, mass fluxes, and temperatures of the exiting-fluid that are very close to the measured or estimated values at the Rainbow Vent site. One reason for these differences is obvious: for the same venting-surface area, an axisymmetric configuration offers a surface of contact between the hydrothermal fluid and the heat source that is much greater than in a 2D configuration. Furthermore, in the cross-flow zone, where the fluid progressively warms up, the cross-section through which fluid circulates toward the upward-flow zone is much wider in the axisymmetric case. This has two consequences.

First, for a given total mass flux, the contact time between the heat source and the fluid is much greater in the case of the axisymmetric simulation because velocities become progressively lower as we spread away from the hot upward-flow zone. In our simulations, this is illustrated by the length L_{destab} (Table 1) being much lower in axisymmetric configurations than in 2D ones. This observation is true even though the temperature T_{max} is two times greater for the 2D configurations and the 2D configuration leads to lower total mass fluxes.

Second, this increase of the cross-flow section in the horizontal pass compensates for the difficulty of maintaining sufficient cold fluid flow to sustain the exiting hot fluid, which is due to the great difference between thermodynamic properties of cold and hot water. Indeed, in the model setup of the 2D simulations (Figure 1b), if we assume that the width of the 20,000 m^2 venting-surface (S_v) is equal to

2times R_{exit} , i.e., 160 m, the surface through which cold fluid (2°C) enters the pass is $S_e = 50,000\text{m}$. Thus, the section in the horizontal cross-flow zone is $S_c = 37500\text{m}^2$. Using the IAPWS formulation for density and viscosity of the fluid, and considering the flow to be homogeneous and, in upward flow to be at 380°C and in downward flow to be at 2°C , from Darcy's law, we calculated the pressure at the base of the downward- and upward- flow zones, for various total mass fluxes ($Q_1 = 50\text{ kg s}^{-1}$, $Q_2 = 100\text{ kg s}^{-1}$, $Q_3 = 270\text{ kg s}^{-1}$) and for $L_z = 1400\text{ m}$:

$$P(T, Q) = P_0 + \left(\frac{Q \mu}{k \rho S} + \rho g \right) L_z, \quad (5)$$

where P_0 is the pressure imposed at the bottom of the porous domain (Figure 1). S , is the section through which hydrothermal fluid circulates: $S = S_e$ when $T = 2^\circ\text{C}$ (downward flow zone), and $S = S_v$ when $T = 380^\circ\text{C}$ (upward-flow zone). Thus, the maximum losses of pressure in the horizontal canal are $\Delta P_1 = 5.6\text{ Mpa}$, $\Delta P_2 = 5.2\text{ Mpa}$, $\Delta P_3 = 3.6\text{ Mpa}$ for Q_1 , Q_2 , Q_3 , respectively. In the horizontal canal, all 2D simulations showed that most of the fluid is at a temperature lower than 5°C until it has circulated over a distance equal to L_{destab} (see Fig 3), and that we can assume the fluid temperature to be homogeneous and the velocity field to be homogeneous and horizontal. In Table 1), for 2D simulations L_{destab} is about 2000m . Hence, using Darcy Law and for $T = 2^\circ\text{C}$, we calculated the loss of pressure ΔP_{destab} on a lower length equal to 1000 m from the bottom of cold downward flow zone:

$$\Delta P_{destab} = \left(\frac{Q \mu}{k \rho S} \right) L_{destab} \quad (6)$$

The relationship between ΔP_{destab} and the total mass flux Q is thus linear. Eq.6 shows that for $Q > 86\text{ kg s}^{-1}$, ΔP_{destab} becomes greater than the greater pressure loss ($\Delta P_1 = 5.6\text{ Mpa}$) we previously calculated on a distance L_x from eq(5) that is much greater than L_{destab} . Thus, as we suggested in our previous paper [Perez et al., 2012], this simple model shows that because of the thermodynamic properties of water, the cold fluid that flows in the horizontal cross-flow zone strongly breaks the water circulation, and thus, minimizes the simulated total mass flux. It is the cause of the secondary circulation observed in the upward-flow zone.

4. Conclusion

The geometry of real hydrothermal sites, such as the Rainbow Vent site, is probably more complex than the representation in this simplified axisymmetric model. Nevertheless, it seems clear that 2D simulations, using a rectangular domain, cannot at the same time simulate the high values of the mass fluxes, venting-surface area, and temperatures of the exiting fluids as they were measured or estimated in situ at the Rainbow Vent site. This is the case even when unrealistically high temperatures are imposed at the bottom of the domain [Perez et al., 2012].

Acknowledgments. Authors acknowledge Sarah Ivory (University of Arizona - Department of Geosciences) for her help with English language editing.

References

Baker, E. T. (2007), Hydrothermal cooling of midocean ridge axes: Do measured and modeled heat fluxes agree? *Earth Planet. Sci. Lett.* 263, 140-150. doi:10.1016/j.epsl.2007.09.010

- Bischoff, J.L., and R.J. Rosenbauer (1985), An empirical-equation of state for hydrothermal seawater (3.2% NaCl). *Am. J. Sci.* 285(8), 725-763.
- Bischoff, J.L., and R.J. Rosenbauer (1988), Liquid-vapor relations in the critical region of the system NaCl-H₂O from 380 to 415°C: A refined determination of the critical point and two-phase boundary of seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52(8), 2121-2126.
- Charlou, J.L., J.P. Donval, C. Konn, H. Ondreas, and Y. Fouquet (2010), High production and fluxes of H₂ and CH₄ and evidence of abiotic hydrocarbon synthesis by serpentinization in ultramafic-hosted hydrothermal systems on the Mid-Atlantic Ridge. *AGU Geophysical Monograph Series*.
- Charlou, J.L., Y. Fouquet, H. Bougault, J.P. Donval, J. Etou-bleau, P. Jean-Baptiste, A. Dapoigny, P. Appriou, and P.A. Rona (1998), Intense CH₄ plumes generated by serpentinization of ultramafic rocks at the intersection of the $15^\circ 20' \text{N}$ fracture zone and the Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62(13), 2323-2333.
- Cherkaoui, A.S.M., and W.S.D. Wilcock, (1999), Characteristics of high Rayleigh number two-dimensional convection in an open-top porous layer heated from below. *J. Fluid Mech.* 394, 241-260.
- Corliss, J. B., J. Dymond, L.I. Gordon, J.M. Edmond, R.P. von Herzen, R.D. Ballard, K. Green, D. Williams, A. Bainbridge, K. Crane, and T.H. Andel (1979), Submarine thermal springs on the Galapagos rift. *Science*(203), 1073-1083.
- Coumou, D., T. Driesner, S. Geiger, C.A. Heinrich, and S. Matthäi (2006), The dynamics of mid-ocean ridge hydrothermal systems: Splitting plumes and fluctuating vent temperatures. *Earth Planet. Sci. Lett.* 245(1-2), 218-231.
- Coumou, D., T. Driesner, S. Geiger, A. Paluszny, and C.A. Heinrich (2009a), High-resolution three-dimensional simulations of mid-ocean ridge hydrothermal systems. *J. Geophys. Res.* 114(B7), B07104. doi:10.1029/2008jb006121
- Coumou, D., T. Driesner, P. Weis, and C.A. Heinrich (2009b), Phase separation, brine formation, and salinity variation at Black Smoker hydrothermal systems. *J. Geophys. Res.* 114(B3), B03212. doi:10.1029/2008jb005764
- Douville, E., J.L. Charlou, E.H. Oelkers, P. Bienvenu, C.F. Jove Colon, J.P. Donval, Y. Fouquet, D. Prieur, and P. Appriou (2002), The rainbow vent fluids ($36^\circ 14' \text{N}$, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chem. Geol.* 184(1-2), 37-48.
- Driesner, T. (2010), The interplay of permeability and fluid properties as a first order control of heat transport, venting temperatures and venting salinities at mid-ocean ridge hydrothermal systems. *Geofluids*, 10, 132-141. doi: 10.1111/j.1468-8123.2009.00273.x
- Fontaine, F.J., and W.S.D. Wilcock (2007), Two-dimensional numerical models of open-top hydrothermal convection at high Rayleigh and Nusselt numbers: Implications for mid-ocean ridge hydrothermal circulation. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 8(7), Q07010. doi:10.1029/2007gc001601
- Fontaine, F. J., J.-A. Olive, M. Cannat, J. Escartin, and T. Perol (2011), Hydrothermally-induced melt lens cooling and segmentation along the axis of fast- and intermediate-spreading centers. *Geophys. Res. Lett.* 38, L14307.
- German, C.R., L.M. Parson, H.S. Team, H. Bougault, D. Collier, M. Critchley, A. Dapoigny, C. Day, D. Eardley, A. Fearn, C. Flewellen, R. Kirk, G. Klinkhammer, J.Y. Landure, E. Ludford, M. Miranda, H.D. Needham, J. Patching, R. Pearce, H. Pelle, J. Radford-Knoery, I. Rouse, J. Scott, P. Stoffregen, P. Taylor, D. Teare, and J. Wynar (1996), Hydrothermal exploration near the Azores Triple Junction: tectonic control of venting at slow-spreading ridges? *Earth Planet. Sci. Lett.* 138(1-4), 93-104.
- German, C.R., A.M. Thurnherr, J. Knoery, J.L. Charlou, P. Jean-Baptiste, and H.N. Edmonds (2010), Heat, volume and chemical fluxes from submarine venting: A synthesis of results from the Rainbow hydrothermal field, 36°N MAR. *Deep Sea Res. Part I* 57(4), 518-527.

- Haar, L., J.S. Gallagher, and G.S. Kell (1984), NBS/NRC steam tables thermodynamic and transport properties and computer programs for vapor and liquid states of water in SI units.
- Iyer, K., Rüpke, L.H., Morgan, J.P. (2010), Feedbacks between mantle hydration and hydrothermal convection at ocean spreading centers, *Earth and Planetary Science Letters*, Volume 296, Issues 12, Pages 34-44, ISSN 0012-821X, 10.1016/j.epsl.2010.04.037.
- Jean-Baptiste, P., E. Fourré, J.L. Charlou, C.R. German, and J. Radford-Knoery (2004), Helium isotopes at the Rainbow hydrothermal site (Mid-Atlantic Ridge, 36°14'N). *Earth Planet. Sci. Lett.* 221(1-4), 325-335.
- Kelley, D. S., J. A. Karson, D. K. Blackman, G. L. Früh-Green, D. A. Butterfield, M. D. Lilley, E. J. Olson, , M. O. Schrenk, K. K. Roe, G. T. Lebon, P. Rivizzigno, AT3-60 Shipboard Party. (2001), An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30[deg] N, *Nature*, 412(6843), 145-149.
- Kuznetsov, V., G. Cherkashev, A. Lein, V. Shilov, F. Maksimov, K. Arslanov, T. Stepanova, N. Baranova, S. Chernov, and D. Tarasenko (2006), (230)Th/U dating of massive sulfides from the Logatchev and Rainbow hydrothermal fields (Mid-Atlantic Ridge). *Geochronometria* 25, 51-55.
- Lewis, K.C., and R.P. Lowell (2009a), Numerical modeling of two-phase flow in the NaCl-H₂O system: 2. Examples. *J. Geophys. Res.* 114(B8), B08204. doi:10.1029/2008jb006030
- Lewis, K.C., and R.P. Lowell (2009b), Numerical modeling of two-phase flow in the NaCl-H₂O system: Introduction of a numerical method and benchmarking. *J. Geophys. Res.* 114(B5), B05202. doi:10.1029/2008jb006029
- Lowell, R.P. and Y. Yao (2002), Anhydrite precipitation and the extent of hydrothermal recharge zones at ocean ridge crests, *J. Geophys. Res.*, 107(B9), 2183. doi:10.1029/2001JB001289.
- Lowell, R.P., and L.N. Germanovich (2004), Hydrothermal processes at mid-ocean ridges: Results from scale analysis and single-pass models. *AGU - Geophysical Monograph Series* 148.
- Lowell, R.P., S. Gosnell, Y. Yang (2007), Numerical simulations of single-pass hydrothermal convection at mid-ocean ridges: Effects of the extrusive layer and temperature-dependent permeability. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 8(10), Q10011. doi:10.1029/2007gc001653
- Lowell, R. P., B.W. Crowell, K.C. Lewis, and L. Liu (2008), Modeling Multiphase, Multicomponent Processes at Oceanic Spreading Centers. *AGU - Geophysical Monograph Series* 178.
- Marques, A., F. Barriga, V. Chavagnac, and Y. Fouquet (2006), Mineralogy, geochemistry, and Nd isotope composition of the Rainbow hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge. *Mineralium Deposita* 41, 52-67.
- McCaig, A.M., R.A. Cliff, J. Escartin, A.E. Fallick, and C.J. MacLeod (2007), Oceanic detachment faults focus very large volumes of black smoker fluids. *Geology* 35(10), 935-938. doi:10.1130/g23657a.1
- Morton, J.L., and N.H. Sleep (1985), A Mid-Ocean Ridge Thermal Model: Constraints on the Volume of Axial Hydrothermal Heat Flux. *J. Geophys. Res.* 90(B13), 11345-11353. doi:10.1029/JB090iB13p11345
- Perez, F., C. Mugler, P. Jean-Baptiste, and J.L. Charlou (2012), Coupled modeling of thermics and hydrogeology with the Cast3M code: Application to the Rainbow hydrothermal field (Mid-Atlantic-Ridge, 36°14'N). *Computational Geosciences*, doi:10.1007/s10596-012-9327-x.
- Rona, P.A., Thompson, G., Mottl, M. J., Karson, J. A., Jenkins, W. J., Graham, D., Mallette, M., Von Damm, K., Edmond, J. M. (1984), Hydrothermal Activity at the Trans-Atlantic Geotraverse Hydrothermal Field, Mid-Atlantic Ridge Crest at 26°N, *J. Geophys. Res.*(B13), VOL. 89, 11,365-11,377.
- Rona, P.A., G. Klinkhammer, T. A. Nelsen, J. H. Trefry, H. Elderfield (1986) Black smokers, massive sulphides and vent biota at the Mid-Atlantic Ridge. *Nature*(321), 33-37.
- Seyfried Jr, W.E., N.J. Pester, K. Ding, and M. Rough (2011), Vent fluid chemistry of the Rainbow hydrothermal system (36°N, MAR): Phase equilibria and in situ pH controls on seafloor alteration processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75(6), 1574-1593.
- Spiess, F.N., K. C. Macdonald, T. Atwater, R. Ballard, A. Carranza, D. Cordoba, C. Cox, V. M. Garcia, J. Francheteau, J. Guerrero, J. Hawkins, R. Haymon, R. Hessler, T. Juteau, M. Kastner, R., Larson, B., Luyendyk, J. D. Macdougall, S. Miller, W. Normark, J. Orcutt, C. Rangin (1980), East Pacific Rise: Hot springs and geophysical experiments. *Science* 207, 1421-1433.
- Travis, B. J., D. R. Janecky, N. D. Rosenberg (1991), Three-dimensional simulation of hydrothermal circulation at mid-ocean ridges. *Geophys. Res. Lett.* 18, 1441-1444.
- Wilcock, W.S.D., (1998), Cellular convection models of mid-ocean ridge hydrothermal circulation and the temperatures of black smoker fluids. *J. Geophys. Res.* 103(B2), 2585-2596. doi:10.1029/97jb03252
- Wilson, D.S., D.A. Clague, N.H. Sleep, J.L. Morton (1988), Implications of Magma Convection for the Size and Temperature of Magma Chambers at Fast Spreading Ridges. *J. Geophys. Res.* 93(B10), 11974-11984. doi:10.1029/JB093iB10p11974

Table 1. Characteristics of the seven simulations of the Rainbow hydrothermal vent site and their results. 2D and axisymmetric simulations are designated by 2D and axi, respectively. The quantities L_x and T_{max} denote the domain length along the x-axis, and the maximum temperature imposed at the lower left corner of the domain. All of the other quantities were recorded after a quasi-steady state hydrothermal circulation was established. $T_{vent\ max}$ is the time-averaged maximum temperature of the exiting-fluid. $R_{350^\circ C}$ and $R_{300^\circ C}$ are the distances at the top of the domain between the upper left corner and the $350^\circ C$ and $300^\circ C$ isotherms, respectively. L_{destab} is the distance between the first detected plume formed at the bottom of the domain and the lower right corner. $Q_{s\ max}$ is the maximum mass flux at the modeled venting site and $R_{Q_{s\ min}}$ is the distance at the top of the domain between the upper left corner and the zone where the flux is equal to $1.35 \times 10^{-2} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. $R_{venting}$ is the radius of the venting area. Q_{tot} is the total mass flux that leaves the domain.

N°	Model	L_x (m)	$T_{max}(^\circ C)$	$T_{vent\ max}$ ($^\circ C$)	$R_{350^\circ C}$ (m)	$R_{300^\circ C}$ (m)	L_{destab} (m)	$Q_{s\ max}$ ($\text{kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$)	$R_{Q_{s\ min}}$ (m)	$R_{venting}$ (m)	Q_{tot} (kg s^{-1})
1	2D	3500	1200	318 \pm 23	—	\sim 29	\sim 1900 to \sim 2100	0.98×10^{-2}	—	35	46 - 102
2	2D	4500	1200	360 \pm 10	—	20	\sim 2100 to \sim 2300	1.23×10^{-2}	—	26	55 - 105
3	2D	4500	600	255 \pm 15	—	—	\sim 2700 to \sim 3100	0.70×10^{-2}	—	26	37 - 100
4	2D	5500	1200	351 \pm 10	—	25	\sim 2500	1.49×10^{-2}	5	30	70 - 190
5	axi	2500	600	332 \pm 18	—	82	\sim 700 to \sim 1100	1.89×10^{-2}	\sim 65	170	330
6	axi	3500	600	353 \pm 8	— to \sim 15	100	\sim 1100 to \sim 1200	2.28×10^{-2}	\sim 65	329	455
7	axi	4500	600	362 \pm 7	85	104	\sim 1300	2.49×10^{-2}	\sim 75	300	460

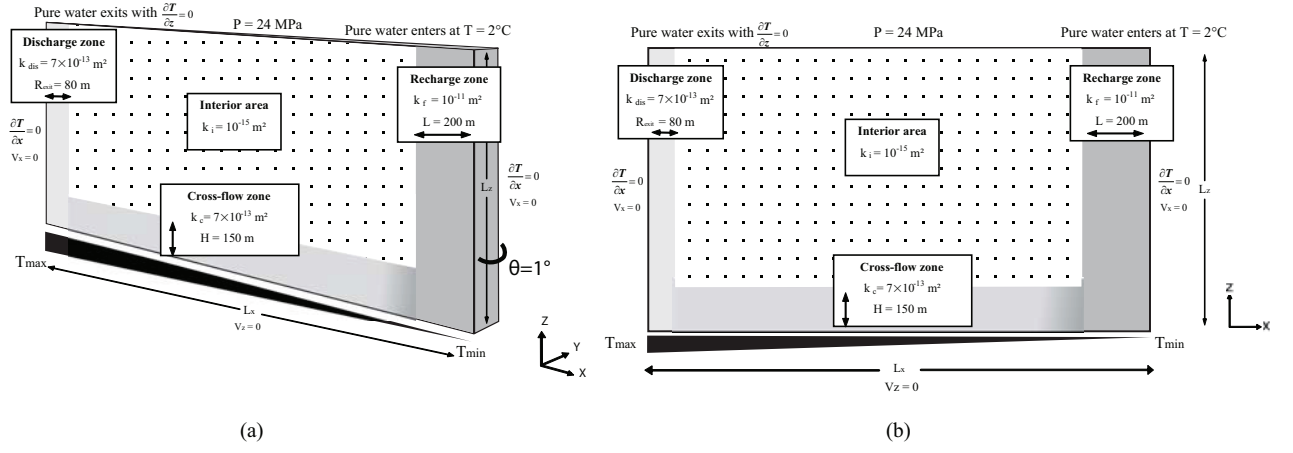


Figure 1. Model setup for the axisymmetric (a) and the 2D (b) single-path models. Fluid at $T = 2^\circ\text{C}$ penetrates into the permeable medium and exits with a diffusive heat flux equal to zero.

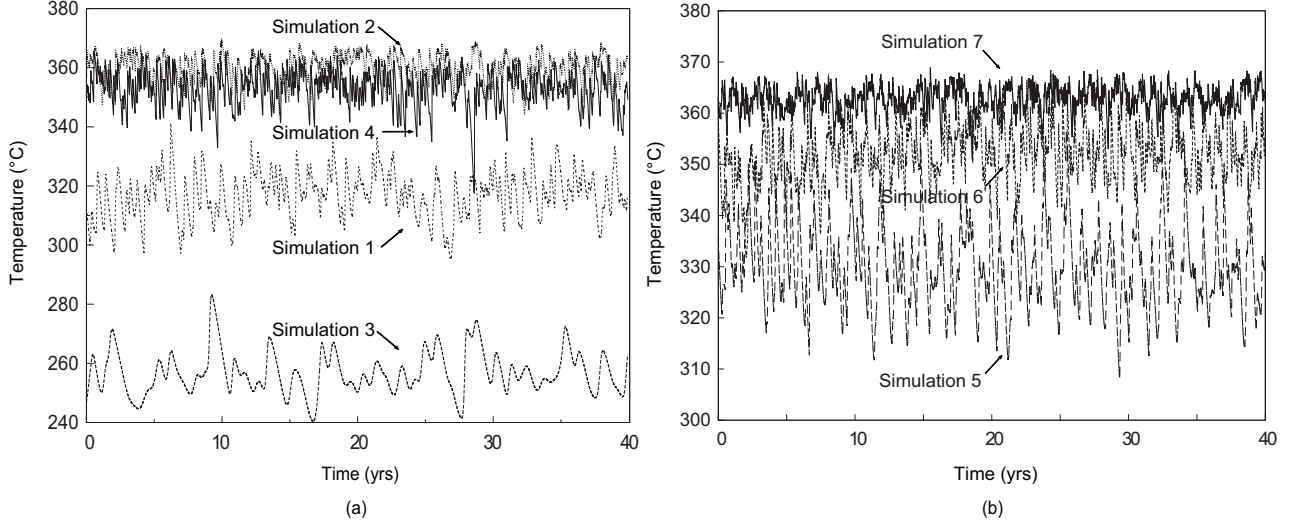


Figure 2. Maximum temperature of the exiting hydrothermal fluid versus time for (a) the set of 2D simulations and (b) the set of axisymmetric simulations (see Tables 1): (a) Simulation 1 (dashed line) with $L_x = 3500$ m and $T_{max} = 1200^\circ\text{C}$, Simulation 2 (dotted line) with $L_x = 4500$ m and $T_{max} = 1200^\circ\text{C}$, Simulation 3 (thin dashed line) with $L_x = 4500$ m and $T_{max} = 600^\circ\text{C}$, Simulation 4 (solid line) with $L_x = 5500$ m and $T_{max} = 1200^\circ\text{C}$, (b) Simulation 5 (dotted line) with $L_x = 2500$ m and $T_{max} = 600^\circ\text{C}$, Simulation 6 (thin dashed line) with $L_x = 3500$ m and $T_{max} = 600^\circ\text{C}$, and Simulation 7 (solid line) with $L_x = 4500$ m and $T_{max} = 600^\circ\text{C}$.

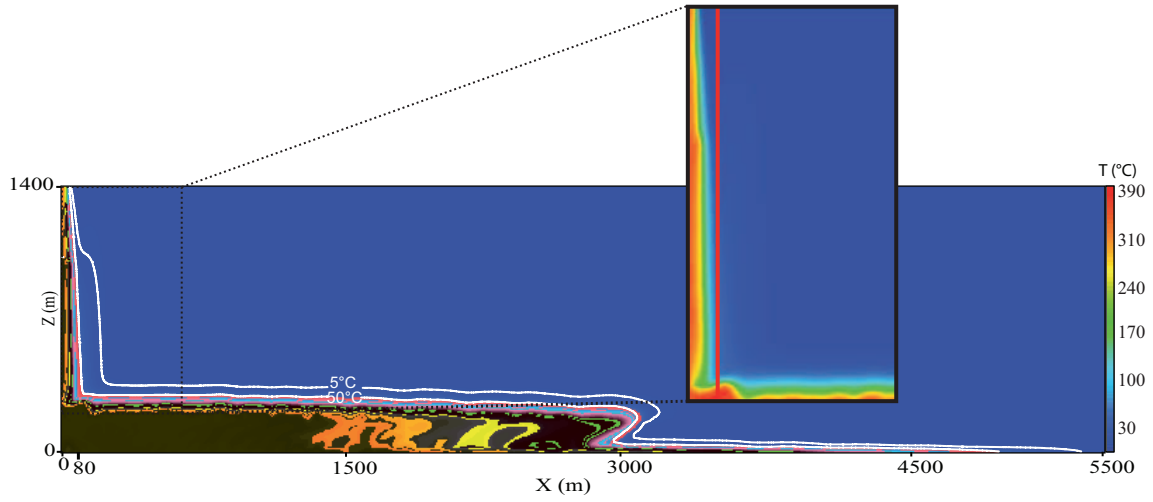


Figure 3. Snapshot of the temperature field obtained from Simulation 4 (2D geometry, $L_x = 5500$ m and $T_{max} = 1200$ °C, see Table 1) when the hydrothermal circulation is well established. White lines are two isotherms ($T=5^\circ\text{C}$, $T=50^\circ\text{C}$). These isotherms show that before the fluid has circulated over L most of the fluid is at a temperature lower than 5°C , and that diffusion is of minor influence even in the upflow zone of the canal where a secondary circulation is observed (enlarged section).

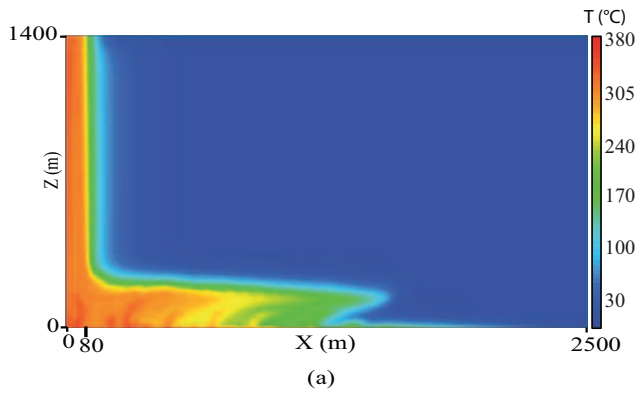


Figure 4. Snapshots of the temperature field obtained from Simulation 5 (axisymmetric geometry, $L_x = 2500$ m and $T_{max} = 600^\circ\text{C}$, see Table 1) when the hydrothermal circulation is well established.

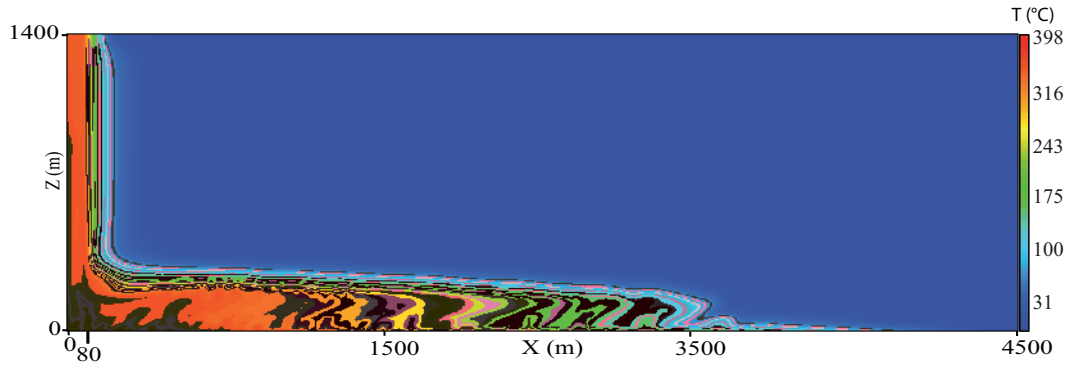


Figure 5. Snapshots of the temperature field obtained from Simulation 7 (axisymmetric geometry, $L_x = 4500$ m and $T_{max} = 600^\circ\text{C}$, see Table 1) when the hydrothermal circulation is well established.

3.7.3. Conclusion – Discussion

On constate donc que l'utilisation de modèles de type axisymétrique augmente les temps et surfaces d'échange de chaleur entre la source de chaleur et l'eau en limite basse du modèle. En conséquence, les températures et flux de sortie sont au moins supérieurs à 4 fois ceux trouvés pour une configuration équivalente bidimensionnelle. Mais si à l'aide d'un modèle de chemin préférentiel en configuration axisymétrique, il est possible d'obtenir de très forts flux massiques de fluide hydrothermal en même temps que des températures de sortie élevées, cela ne serait-il pas également possible à l'aide d'un champ de perméabilité homogène ? Autrement dit, la modélisation axisymétrique conduisant à majorer les flux et températures de sortie ne dément-elle pas la conclusion principale du premier article (paragraphe 3.6), à savoir qu'il y a la présence d'un passage préférentiel au droit du site de Rainbow ?

3.7.4. Nécessité du modèle de passage préférentiel en axisymétrie ?

Cas d'un champ de perméabilité homogène

Des simulations complémentaires ont été réalisées en configuration axisymétrique et en utilisant un champ de perméabilité homogène. Les maillages utilisés sont identiques à ceux présentés dans l'article 2. Les pas de temps utilisés sont de l'ordre de quelques dizaines de minutes. Le tableau 3.1 regroupe les caractéristiques de chacune de ces simulations.

N° de simulation	L_x (m)	T_{\max} (°C)	Perméabilité (m^2)
1	5500	800	10^{-13}
2	5500	600	10^{-13}
3	5500	800	5×10^{-13}
4	5500	800	10^{-12}

Tableau 3.1 : Tableau regroupant les caractéristiques des simulations en configurations axisymétriques. Les dénominations des paramètres sont présentées à plusieurs reprises dans les articles 1 et 2. T_{\max} est la valeur maximale de température imposée à la frontière inférieure, au niveau de l'axe de symétrie du modèle. Les champs de perméabilités utilisés sont homogènes. L'épaisseur du domaine est la même dans toutes les simulations : $L_z = 1400$ m.

La température maximale imposée sur la frontière inférieure du domaine varie selon les simulations de 600 à 800°C. La valeur de 600°C est une valeur issue de modèles géophysiques [Morton et Sleep, 1985; Wilson et al., 1988] et est couramment utilisée. La valeur de 800°C, quant à elle, majore toutes les estimations faites pour la température limite à partir de laquelle la roche devient imperméable à l'eau (température estimée à 700°C dans [Hirth et al., 1998]. Cette valeur de 800°C est utilisée ici pour permettre une étude succincte de la sensibilité aux conditions aux limites du modèle.

La figure 3.8 montre l'évolution de la température maximale de sortie des fluides en fonction du temps pour les quatre simulations. On retrouve un comportement des températures maximales de sortie similaire à celui observé dans les simulations 2D à champ de perméabilité homogène. Conformément à Driesner (2010), lorsque la perméabilité dépasse une valeur de 10^{-14} m^2 , les températures de sortie diminuent. Les températures les plus élevées, $T=370^\circ\text{C}$ dans la simulation 1 et $T=365^\circ\text{C}$ dans la simulation 2, sont atteintes pour les perméabilités les plus faibles ($k=10^{-13} \text{ m}^2$).

Dans tous les cas, la température de sortie oscille au cours du temps. Pour les simulations 1 et 2, l'amplitude maximale de cette oscillation est de 25 à 35 °C et la période de quelques années (4 à 5 ans environ). Par contre, pour les simulations 3 et 4, l'amplitude des oscillations dépasse parfois les 80°C alors que la période est à peu près la même. De la même manière que pour les configurations bidimensionnelles, ces oscillations sont dues à la pénétration d'eau froide entre chaque panache en formation, et cela jusqu'à la couche limite. Cette eau froide est transportée vers le panache principal par le mouvement général de la circulation et des panaches en formation. Tout au cours de son trajet, cette eau froide se dilue, se mélange aux eaux chaudes des panaches en formation, puis à celle du panache principal.

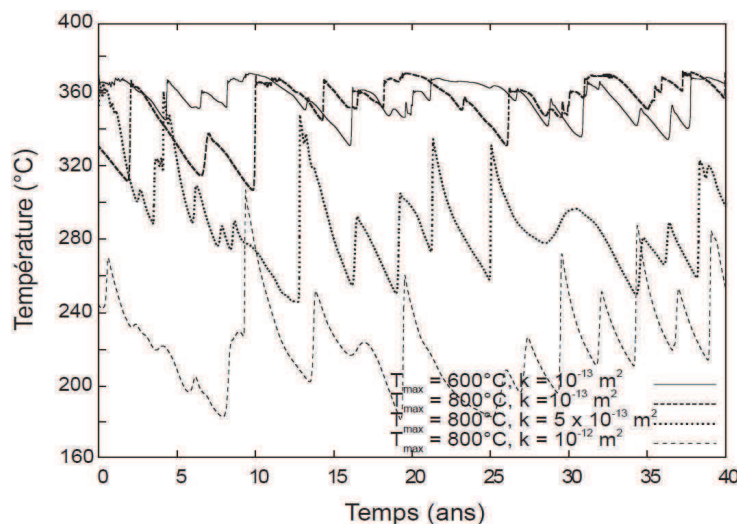


Figure 3.8 : Évolutions temporelles des températures de sortie pour les quatre simulations présentées dans le tableau 3.1.

Les flux massiques totaux de sortie sont quant à eux beaucoup plus élevés que ceux obtenus en 2D. Pour les simulations 1 et 2, qui présentent toutes les deux un unique panache principal, ces flux massiques sont respectivement de l'ordre de 300 kg s^{-1} et 350 kg s^{-1} (contre quelques 50 kg s^{-1} en 2D). Il faut toutefois noter que pour ces deux simulations, les flux correspondant au fluide de température supérieure à 360°C sont assez faibles, de l'ordre de 50 kg s^{-1} pour la simulation 1 et souvent nuls pour la simulation 2.

Quant aux simulations 3 et 4, le calcul de leurs flux massiques totaux n'ont pour ainsi dire pas de sens : du fait des fortes perméabilités utilisées, ces simulations possèdent des panaches qui atteignent le haut du domaine à plusieurs centaines, voire milliers de mètres de l'axe de symétrie du maillage (voir figure 3.9) et qui sont instables. Or, ces panaches peuvent-ils vraiment posséder une symétrie axiale, ce que suppose la configuration axisymétrique ? Néanmoins, la

question est la même pour les configurations 2D : peut-on considérer que les panaches naissant à bonne distance de l'axe chaud de la dorsale ont un comportement que l'on peut translater à l'infini le long de ce même axe ? La réponse a été clairement donnée par Coumou et al. (2009) : des simulations tridimensionnelles ont montré que les panaches s'organisent en cylindres plus ou moins stables et réguliers.

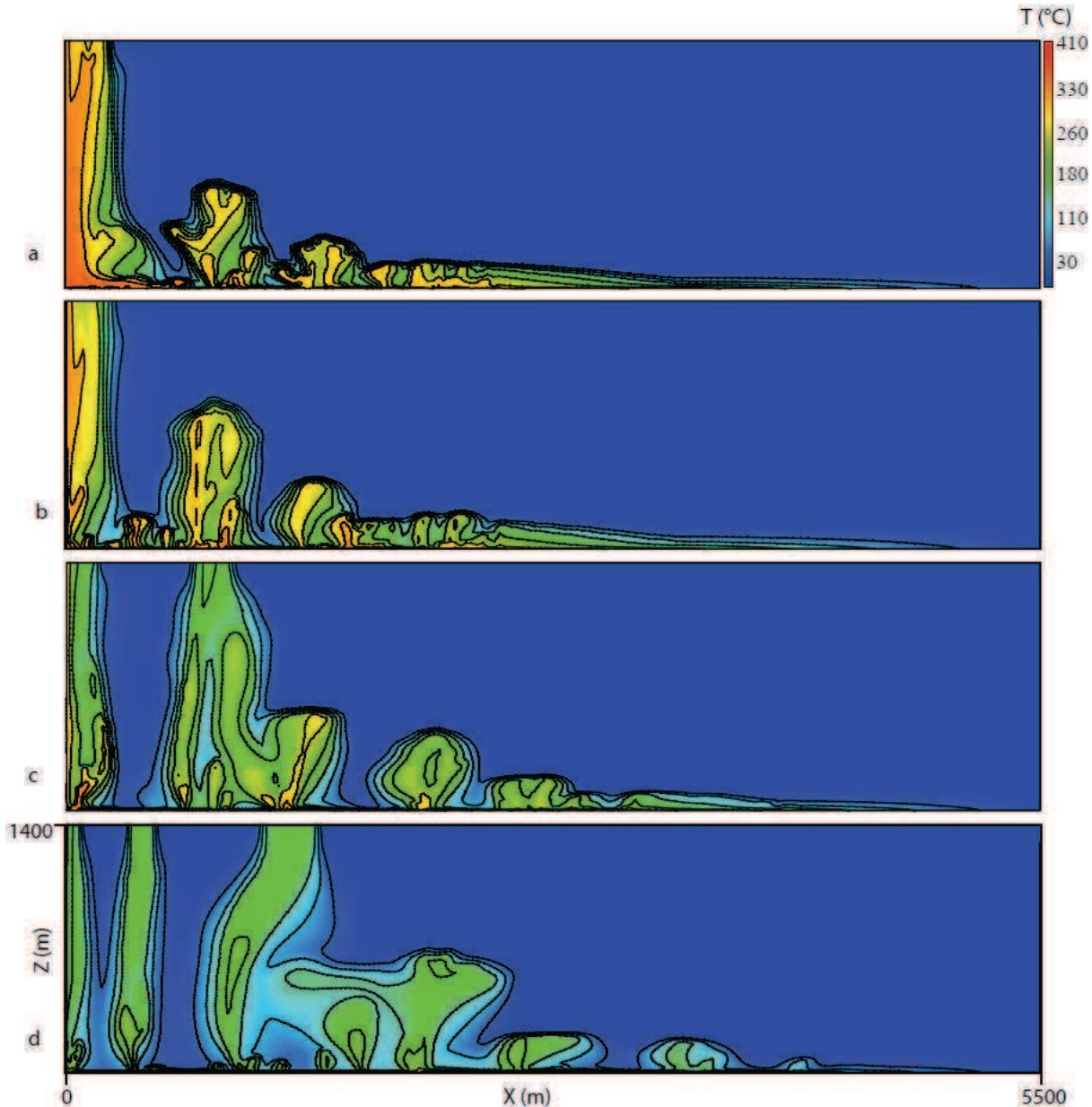


Figure 3.9 : Champs de températures obtenus à partir des simulations (a) 1, (b) 2, (c) 3 et (d) 4. Les lignes continues noires représentent des isothermes dont la valeur varie de 50°C et est incrémentée de 50°C à chaque nouvelle isotherme tracée.

Les flux surfaciques maximaux calculés en sortie du domaine poreux, pour une température donnée, sont proches de ceux estimés par le modèle 0D présenté dans l'article 1. Par exemple, à 360°C en sortie du panache de remontée de la simulation 1, le flux surfacique maximal atteint est de l'ordre de $3,3 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ contre $3,48 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ dans le modèle 0D ; à 330°C dans la simulation 2, ce flux surfacique est de l'ordre de $2,90 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$; à 240°C dans la simulation 4, ce flux est égal à $1,05 \times 10^{-2} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ contre environ $1,15 \times 10^{-2} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$

dans le modèle 0D.

Alors que selon le modèle 0D présenté dans l'article 1, les gammes de perméabilités utilisées dans les simulations axisymétriques devraient permettre l'obtention de flux identiques au flux estimé pour le site de Rainbow, dans les simulations 3 et 4, les températures restent trop faibles pour pouvoir obtenir les flux surfaciques recherchés. Dans tous les cas, les flux surfaciques restent bien inférieurs à ceux qui ont été obtenus à l'aide d'un modèle axisymétrique avec un passage préférentiel (Article 2).

Enfin, les flux de chaleurs totaux calculés à la base du domaine sont respectivement de l'ordre de ~1400 MW, 3500 MW, 5000 MW et 6000 MW, pour les simulations 1, 2, 3 et 4. Ces valeurs de flux sont supérieures à celles estimées dans l'article 1 pour une perméabilité de 10^{-12} m^2 . Seule la simulation 1 exhibe donc une valeur de flux de chaleur tout à fait comparable aux $1300 \pm 600 \text{ MW}$ estimés pour le site de Rainbow par Jean-Baptiste et al. (2004).

Discussion - Conclusion

On constate donc que les valeurs de flux massiques obtenues dans les configurations axisymétriques sont bien supérieures à celles obtenues dans les configurations 2D. Les valeurs de températures maximales de sortie se rapprochent, quant à elles, des valeurs obtenues pour des configurations 2D utilisant une température maximale imposée $T_{\text{max}} = 1200^\circ\text{C}$, soit presque le double de la température maximale imposée ici. Ce résultat complète et confirme les conclusions de l'article 2.

En configuration axisymétrique, on a donc pu modéliser une circulation hydrothermale possédant un panache unique (simulations 1 et 2), des valeurs de flux massiques totaux et de températures de sortie des fluides similaires à celles relatées dans la littérature concernant le site de Rainbow, et cela pour un champ de perméabilité homogène et des valeurs réalistes de température imposée en conditions aux limites. Ajoutons que la longueur du domaine modélisé, de 5500 mètres, est toujours en accord avec l'estimation de McCaig et al. (2007). Contrairement aux premières conclusions tirées de l'article 1, cela laisse présager de la possibilité de modéliser le site de Rainbow en utilisant un champ de perméabilité homogène.

Cependant, les oscillations observées lors des simulations, d'une amplitude assez faible pour les simulations 1 ou 2, ne correspondent pas à la stabilité supposée des propriétés physico-chimiques du site, même si cette dernière peut être discutée. Ces oscillations sont liées à la naissance d'instabilités dans la couche limite horizontale en bas du domaine. La présence de ces oscillations a été souvent décrite dans la littérature pour des modèles bidimensionnels [Graham et Steen, 1992; 1994; Coumou et al., 2006; Geiger et al., 2006; Fontaine et Wilcock, 2007; Coumou et al., 2009b; Lewis et Lowell, 2009b; Perez et al., 2010], elle est aussi observée lors des simulations 3D réalisées par Coumou et al. (2009) pour des valeurs similaires de champs de perméabilité homogènes. Elle est due à la description mathématique de la circulation hydrothermale et aux propriétés du fluide qui circule [Wilcock, 1998; Coumou et al., 2006]. De plus, les valeurs de flux massiques calculées pour ces deux simulations correspondent à la fourchette

basse des valeurs estimées sur le site de Rainbow et concernant en majorité des masses d'eau de faibles températures, du moins toujours inférieures à 300°C pour plus des deux tiers du flux massique. Dans ce cas, augmenter la perméabilité conduirait à augmenter les amplitudes d'oscillation, très probablement le nombre de panaches, et diminuerait les températures de sortie du fluide hydrothermal. C'est ce que montrent les simulations 3 et 4 qui utilisent des perméabilités pour lesquelles le modèle 0D prévoyait des flux massiques satisfaisants.

Le temps venant à manquer, il n'a pas été possible d'effectuer une véritable étude de sensibilité aux différents paramètres physiques (perméabilité, température imposée en conditions aux limites) et géométriques (longueur du domaine, hauteur, angle, maillage). C'est notamment la pente de la frontière inférieure du domaine qui pourrait avoir une forte incidence sur les résultats trouvés. En effet, toutes les simulations présentées dans les articles 1 et 2 ont été effectuées en utilisant une frontière inférieure horizontale. Or, pour des milieux homogènes bidimensionnels de perméabilité $k = 10^{-14} \text{ m}^2$ et $k = 10^{-13} \text{ m}^2$, Fontaine et al. (2008) ont montré que l'inclinaison de cette frontière inférieure (le point le plus chaud étant au sommet de la pente) a tendance à stabiliser le panache principal.

Une brève étude de l'influence de la pente a été réalisée lors de cette thèse. Elle semble confirmer l'étude de Fontaine et al. (2008). Cependant, le code qui a été utilisé pour cette étude complémentaire, code présenté au paragraphe 3.4, fait appel à des procédures Cast3M pour lesquelles il est nécessaire d'utiliser la méthode numérique dite du « mass lumping » afin d'assurer l'inversion de certains systèmes matriciels. Cette méthode peut conduire à des résultats faussés sur des maillages non rectangulaires. Or, l'ajout d'une pente conduit inévitablement à déformer le maillage à moins de ne modifier que le sens du vecteur accélération de la gravité et donc de recommencer à l'identique l'étude de Fontaine et al. (2008). Les résultats de cette étude complémentaire ne seront donc pas présentés ici.

Nous ne pouvons donc en conclusion de cette partie 3.6 que supposer qu'il est possible à l'aide d'un champ de perméabilité homogène de retrouver les caractéristiques des fluides de sortie du champ hydrothermal de Rainbow.

3.8. Conclusion générale sur le modèle thermo-hydraulique

L'adaptation du code Cast3M à la circulation hydrothermale a donc été validée. Son application à la modélisation bidimensionnelle de la circulation hydrothermale du site de Rainbow montre qu'à l'aide d'un domaine rectangulaire, quel que soit le modèle de perméabilité utilisé, homogène ou à passage préférentiel, il est impossible de reproduire les caractéristiques des fluides de sortie du site. La validation du code et cette première application ont fait l'objet d'un premier article publié dans la revue Computational Geosciences.

La deuxième application du code à la circulation hydrothermale du site de Rainbow a permis de montrer qu'en comparaison à la modélisation axisymétrique, la géométrie 2D limite fortement les valeurs des flux massiques modélisés ainsi que les températures de sortie

correspondantes. Lorsque l'on utilise un modèle de perméabilité à passage préférentiel, la configuration axisymétrique conduit quant à elle à des valeurs de flux et de températures identiques à celles mesurées sur le site de Rainbow et ce pour des perméabilités tout à fait en accord avec les estimations publiées [Fisher, 1998; LOWELL *et al.*, 2004; Lowell *et al.*, 2008; Lewis *et Lowell*, 2009a; b]. Les résultats obtenus dans le cas d'une géométrie axisymétrique à champ de perméabilité homogène sont plus discutables mais montrent la même tendance : les flux et température sont dans la gamme de ceux estimés *in situ*, bien qu'en fourchette basse, et les valeurs de flux surfacique correspondent au modèle 0D de l'article 1.

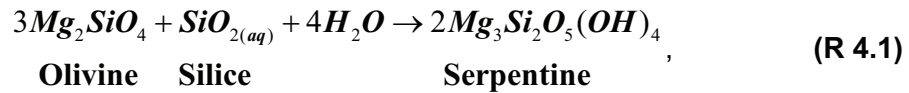
On a donc réussi en axisymétrie, à l'aide de l'ensemble des contraintes que constituent les données de terrain et d'un modèle conceptuel axisymétrique, à simuler la circulation hydrothermale du site de Rainbow. Bien sûr, le cas axisymétrique n'est pas entièrement satisfaisant comparé à une modélisation tridimensionnelle, mais le cas bidimensionnel semble l'être encore moins. Nous préférons donc utiliser la modélisation axisymétrique pour les applications géochimiques présentées dans les chapitres suivants.

4. Modélisation géochimique et couplage des modèles thermo-hydraulique et géochimique

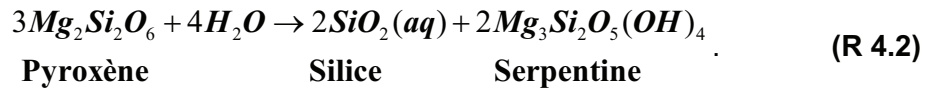
4.1. Production d'hydrogène par serpentinitisation : état de l'art

4.1.1. Qu'est-ce que la serpentinitisation ?

Le terme de serpentinitisation regroupe un ensemble de réactions d'altération par hydratation de l'olivine et des pyroxènes, minéraux principaux constitutifs des péridotites du manteau supérieur. Cet ensemble de réactions conduit à la formation de minéraux secondaires tels que la serpentine et des oxydes de fer [Moody, 1976; Frost, 1985; Macdonald et Fyfe, 1985b; Janecky et Seyfried Jr, 1986]. C'est un processus exothermique, la somme des enthalpies de réaction étant négative. Si on considère l'olivine ou le pyroxène comme n'étant que des pôles purs magnésiens, l'hydratation de l'un ou l'autre de ces minéraux s'écrit:

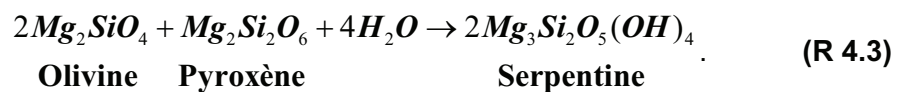


et



Ces réactions sont toutes deux des réactions de serpentinitisation. Dans ces deux réactions cependant, aucune molécule d'hydrogène n'est produite puisque aucun élément n'est susceptible de s'oxyder et donc de permettre l'hydrolyse d'une molécule d'eau.

Ces deux formulations mettent en évidence la dépendance des réactions entre elles : l'hydratation de l'olivine nécessite un apport de silice. On peut alors écrire une réaction globale de l'assemblage minéralogique olivine + pyroxène:



En règle générale, les minéraux des roches mantelliques ultrabasiques ne sont pas constitués de pôles purs. En effet, généralement, la composition de ces minéraux oscille entre plusieurs pôles (ferrique, magnésien, alcalin...). Ces minéraux constituent donc des solutions solides. Dans le cas de l'olivine, c'est le pôle magnésien qui est majoritaire. Ce pôle magnésien de l'olivine, appelé forstérite, voit un certain pourcentage de ses ions magnésiums (Mg^{2+}) substitués par des ions ferreux (Fe^{2+}) (pôle appelé fayalite). Il en va de même pour les orthopyroxènes dont le pôle magnésien, ici aussi majoritaire, sera représenté par l'enstatite et le pôle ferreux par la ferrosilite. Les clinopyroxènes, quant à eux, sont représentés par les pôles diopside (magnésien) et hédénbergite (ferreux).

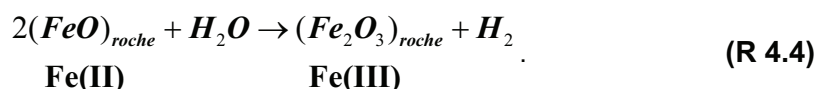
Nous n'écrivons pas ici de réaction globale de serpentinitisation conduisant à la production

d'hydrogène. Ces réactions, leur stœchiométrie et leur cinétique, dépendent non seulement d'une multitude de paramètres physiques, comme la température, la pression, le rapport entre la quantité d'eau disponible et la masse de roche présente [Martin et Fyfe, 1970; Marcaillou et al., 2011; Malvoisin et al., 2012] mais dépendent aussi de paramètres chimiques comme la quantité d'élément fer ou de silice [Klein et al., 2009; Marcaillou et al., 2011] qui vont bien sûr eux-mêmes dépendre du type d'assemblages minéralogiques en début de réaction et de la qualité du fluide mis en contact avec la roche. Pour ajouter à la complexité de ce type de réaction, les réactifs sont pour la plupart fixes (minéraux) et ne réagissent pas avec la même vitesse. La stœchiométrie de la réaction peut donc varier au cours de l'avancement de celle-ci [Marcaillou et al., 2011].

4.1.2. Production d'hydrogène : le rôle du fer(III)

De nombreuses études expérimentales [Allen et Seyfried Jr, 2003; Seyfried Jr et al., 2007] et des approches thermodynamiques [McCollom et Seewald, 2001; 2003; Palandri et Reed, 2004; Sleep et al., 2004; McCollom et Seewald, 2007; Klein et al., 2009; McCollom et Bach, 2009] ont montré que la présence du fer dans ses différents états d'oxydation conditionnait la production d'hydrogène.

Lors de l'hydratation des roches ultrabasiques, le fer ferreux (Fe(II)) contenu dans les minéraux primaires, olivine et pyroxène, peut s'oxyder et la molécule d'eau se dissocier. Le processus peut être généralisé avec la formule suivante :



Dans le cas d'une réaction *in situ*, l'hydrogène est ensuite transporté par le fluide hydrothermal sous forme dissoute ou gazeuse selon sa concentration et les conditions thermodynamiques. Si les premières expérimentations s'intéressant à la quantité d'hydrogène produit lors de la serpentinisation d'une roche ultrabasique ont abouti à des concentrations en H_2 importantes à l'équilibre – 158 mmol kg^{-1} de fluide pour Berndt et al. (1996), 76 mmol kg^{-1} de fluide pour Allen et Seyfried (2003)–, des modélisations d'équilibre géochimique, utilisant le code EQ3/6 [Wolery, 1983; 1992b; Wolery et Daveler, 1992], présentent des maxima de concentrations en hydrogène dissous supérieurs à 700 mmol kg^{-1} de fluide [Klein et al., 2009], voire à 2 mol/kg [McCollom et Bach, 2009] suivant la température et les rapports eau/roche employés. Ces valeurs doivent toutefois être nuancées car aux pressions d'étude explorées (300 à 500 bars), les concentrations en hydrogène dissous sont limitées par deux facteurs : la solubilité de l'hydrogène et la précipitation de minéraux annexes liée aux conditions fortement réductrices imposées par ces fortes concentrations en hydrogène.

Par exemple, en s'appuyant sur le modèle de Seward et Franck (1981), McCollom et Bach (2009) estiment la solubilité de l'hydrogène de l'ordre 1,2 mmol kg^{-1} à 350 bars et 300°C. Plus contraignante encore, la possibilité de précipiter des alliages métalliques tels que l'awaruite [Frost, 1985] limite alors les concentrations d'hydrogène dissous à des valeurs inférieures à environ 400 mmol kg^{-1} de fluide dans les conditions de pression et de température rencontrées à

Rainbow [McCollom et Bach, 2009].

Quant au Fer(III), bien que la présence de magnétite ($\text{Fe}^{(II)}\text{O} \cdot \text{Fe}^{(III)}_2\text{O}_3$) en bonne proportion laisse penser qu'elle est le principal récepteur du fer oxydé, Seyfried et al. (2007) et Marcaillou et al. (2011) ont observé l'incorporation du Fe (III) au sein même de la serpentine. Marcaillou et al. (2011) précisent que le rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ peut atteindre 0,5 dans les serpentines [Marcaillou et al., 2011] tandis que ce rapport peut atteindre 0,8 dans les modélisations de Klein et al. (2009). Ce phénomène d'incorporation de Fe(III), peu contraint par l'expérimentation, va déplacer l'équilibre décrit par la relation (4.4) vers le sens de la production d'hydrogène. La prise en compte de la gestion des solutions solides lors de la modélisation de l'altération d'une péridotite est donc indispensable si l'on souhaite étudier le mode de production de l'hydrogène.

4.1.3. Cinétique de réaction

Il n'existe que peu d'études publiées au sujet de la cinétique de la réaction de serpentinisation dans les conditions d'une circulation hydrothermale océanique.

Précurseurs, Martin et Fyfe (1970) ont utilisé des poudres synthétiques d'olivines et de pyroxènes, séparément d'abord, puis mélangées, afin de déterminer les cinétiques de serpentinisation sur une gamme de température allant de 100 à 560°C et pour une pression d'environ 1400 bars. Ces expériences permettent la description des cinétiques de serpentinisation d'une olivine (forstérite), d'un pyroxène (enstatite), tous deux synthétiques, et d'un mélange de ces deux minéraux. Pour des températures supérieures à 245°C, la réaction de serpentinisation de l'olivine synthétique présente une cinétique d'ordre 1 et son maximum de vitesse réactionnelle est atteint autour de 270-280°C. Cette vitesse de conversion est quasi-nulle en dessous de 150°C et au dessus de 375°C. Le taux de conversion du pyroxène (enstatite) connaît lui aussi un maximum local autour de 260 - 280°C, mais ce taux ne chute pas au-delà de 400°C et augmente même vers un nouveau maximum à 560°C. Enfin, dans le cas du mélange olivine + pyroxène synthétiques, une esquisse de courbe en cloche centrée sur une valeur de température de 280°C semble indiquer que le comportement de ce mélange est proche de celui de l'olivine.

Pour cette étude, [Martin et Fyfe, 1970] ont utilisé un diamètre initial de grain compris entre 58 et 79 μm ainsi qu'un rapport entre la masse initiale d'eau et la masse initiale de roche (rapport eau/roche, noté W/R) compris entre 0,17 et 0,4. Cette dernière valeur est légèrement inférieure à celles estimées pour un contexte de serpentinisation naturelle par Agrinier et al. (1997). Cependant, jusqu'en 2011, ces résultats expérimentaux étant les seuls résultats fournissant aux modélisateurs des indices pour une formulation mathématique de la réaction de serpentinisation, ils ont été utilisés dans de nombreuses publications [Allen et Seyfried Jr, 2004; Emmanuel et Berkowitz, 2006; Delescluse et Chamot-Rooke, 2008; Iyer et al., 2010; Rudge et al., 2010]. Cette formulation est discutée plus en détails dans le paragraphe 4.3.2. Les résultats de Martin et Fyfe (1970) ont été confirmés par les travaux de Wegner et Ernst (1983) sur des forstérites synthétiques et pour des rapports eau/roche initiaux similaires : une courbe en cloche, asymétrique cette fois, représente le taux de conversion de l'olivine en fonction de la température. Le maximum du taux de conversion est atteint vers 300°C et ce taux est nul au-delà de 370°C.

4. Modélisation géochimique et couplage des modèles thermo-hydraulique et géochimique

En 2011, Marcaillou et al. ont présenté leurs résultats d'études expérimentales de la cinétique de la réaction d'hydratation d'une poudre de périclase naturelle (type lherzolite) prélevée dans le massif central, à Borée. Leurs résultats montrent qu'à 300°C et à 300 bars, pour un rapport eau/roche initial de 3/2 et un diamètre initial de grain de 1 µm, la cinétique de serpentinisation est proche d'un ordre 1. Selon Marcaillou et al. (2011), l'olivine naturelle réagirait plus vite que le pyroxène dans l'eau de mer à 300°C et à 300 bars. Okamoto et al. (2011) montrent que cela est également le cas à 250°C et à une pression égale à la pression de vapeur saturante. D'une manière générale, il est admis que c'est principalement la cinétique de dissolution de l'olivine qui contrôle la vitesse de serpentinisation et donc de production d'hydrogène [Marcaillou, 2011; Marcaillou et al., 2011; Malvoisin et al., 2012].

Récemment, Malvoisin et al. (2012) ont proposé une formulation pour la cinétique de la réaction de serpentinisation de l'olivine, en s'appuyant sur une série d'expériences de serpentinisation réalisées sur des poudres d'olivines naturelles de San Carlos (Fo₉₁), à une pression de 500 bars. Ces poudres sont constituées de différentes tailles de grains (de 1 µm à 150 µm). Le rapport eau/roche est égal à 0,4. Malvoisin et al. (2012) ont montré que, pour des tailles de grains supérieures à 5 µm, il était possible de décrire mathématiquement une cinétique de serpentinisation ne dépendant que du diamètre initial des grains et de la température. Leur formulation est discutée plus en détails au paragraphe 4.3.2. Elle diffère, suivant la taille initiale des grains, de l'ordre 1 de réaction déduit des expériences de Martin et Fyfe (1970) et retrouvé par Marcaillou et al. (2011). En fait, les expériences de Malvoisin et al. (2012) conduisent souvent à des courbes de conversion de l'olivine en fonction du temps de forme sigmoïde. De plus, pour une même taille de grain, si 8 jours suffisent à altérer 70% de l'olivine dans les expériences de Martin et Fyfe (1970), il en faut 470 pour atteindre le même résultat dans les expériences de Malvoisin et al. (2012). Ces derniers suggèrent que ce résultat est dû à l'utilisation d'olivine synthétique par Martin et Fyfe (1970).

Malgré les différences de protocoles expérimentaux (tailles des grains, rapport eau/roche, nature du fluide mis en présence de la roche, etc.) et les contradictions qui peuvent émerger de la comparaison de ces résultats au premier abord, des similitudes existent entre chacun de ces travaux. Ces similitudes sont étudiées plus en détails au paragraphe 4.3.2.

Il faut noter que les expérimentations précitées ont été réalisées avec un fluide statique mise en contact avec une roche, en milieu fermé. Ces conditions expérimentales diffèrent en de nombreux points des conditions naturelles que l'on retrouve lors de la circulation hydrothermale. En effet, l'action mécanique de l'eau qui circule modifie les échanges ioniques, permet l'élimination des surplus de silice, limite la formation d'une couche isolante de brucite à la surface des grains d'olivine, ou encore homogénéise les températures. Ainsi, les premiers résultats d'expérimentations dynamiques pourraient être expliqués par l'existence d'un équilibre local instantané à chaque instant du déplacement du volume de fluide au sein de la roche [Godard et al., 2012]. Toutefois, bien qu'ayant été présentée lors de la conférence « Deep-Sea & Sub-Seafloor frontiers », cette notion n'a pour l'instant pas fait l'objet d'une publication.

Enfin, une autre approche consiste en la détermination d'une cinétique globale de réaction à partir des propriétés cinétiques de chaque espèce minérale intervenant dans la réaction considérée lors d'une simulation numérique [Lasaga, 1984; 1995; Nourtier-Mazauric, 2003;

Palandri et Reed, 2004; Silantyev et al., 2009a; Silantyev et al., 2009b]. Cette méthode est employée dans la plupart des outils de modélisation géochimique intégrant la gestion des cinétiques réactionnelles tels que CHESS, PHREEQC ou EQ3/6. Ces modèles font appel à un grand nombre de paramètres cinétiques : l'énergie d'activation de la réaction, les activités et ordres cinétiques de la réaction. Seulement, ces paramètres dépendent tous fortement du pH, de la température et de la pression. De plus, en ce qui concerne les minéraux étudiés dans ce manuscrit, les valeurs de température pour lesquelles ces paramètres ont été déterminés n'excèdent jamais 150°C dans toute la littérature qui nous est connue [*Wogelius et Walther, 1992; Chen et Brantley, 2000; Kump et al., 2000; Brantley, 2004; Alekseyev, 2007; Zolotov et Mironenko, 2007*], et sont le plus souvent manquants. On en vient alors, soit à annuler les coefficients, soit à fixer leur valeur à 1 [*Zolotov et Mironenko, 2007; Silantyev et al., 2009a; Silantyev et al., 2009b*].

En conséquence, cette approche a souvent montré ses limites lors de comparaisons avec des résultats expérimentaux [*Seyfried Jr et al., 2007; Marcaillou, 2011*].

4.1.4. Apport de la modélisation des équilibres thermodynamiques

La modélisation des équilibres thermodynamiques a permis de mettre en évidence l'existence de paramètres prépondérants influant sur la stabilité des assemblages au sein d'une roche serpentinisée.

A l'aide du logiciel EQ3/6, qui intègre un modèle de thermodynamique des solutions solides, McCollom et Bach (2009) ont simulé la serpentinisation d'une harzburgite à 350 bars, pour des températures comprises entre 50°C et 400°C, et des valeurs de rapport eau/roche allant de 0,2 à 10. Ces calculs ont mis en évidence une augmentation rapide de la stabilité de l'olivine au-delà de 320°C, qui a pour conséquence une limitation forte de la production d'hydrogène. Pour des températures inférieures à 200°C, la compétition thermodynamique entre des oxydes de fer tels que la brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) et la magnétite (Fe_3O_4) tourne en faveur de la brucite : le fer ferreux se concentre dans la brucite et n'est donc plus disponible pour la réduction de l'eau produisant l'hydrogène lors de la réaction de formation de la magnétite. Le pic de production d'hydrogène se situerait autour de 320-330°C. Cette étude a constitué la base de notre modèle de serpentinisation (voir paragraphe 4.3.1). Ces résultats ont été confirmés par Klein et al. (2009), qui utilisent eux aussi EQ3/6 et une base de données similaire à celle de McCollom et Bach (2009) afin d'étudier le partitionnement des fers ferriques et ferreux au sein des minéraux lors de la serpentinisation. Klein et al. (2009) montrent que les paramètres de température et de rapport eau/roche influent grandement sur le partage et l'état d'oxydation du fer dans les phases silicatées comme la serpentine. Leur étude comparative de la modélisation de la serpentinisation d'une dunite type et d'une harzburgite type ne présente qu'une très légère différence de quantité d'hydrogène produite d'une roche à l'autre, quelles que soient les conditions de température et la valeur du rapport eau/roche.

4.1.5. Apport des modèles couplant thermo-hydraulique et géochimie

Pour une compréhension à plus grande échelle du rôle de la serpentinisation au sein de la circulation hydrothermale, quelques auteurs ont couplé un modèle thermo-hydraulique à un modèle de serpentinisation. C'est Allen et Seyfried (2004) qui, les premiers, ont intégré dans leur modélisation numérique les résultats expérimentaux de Martin et Fyfe (1970). Allen et Seyfried (2004) ont concentré leurs travaux sur l'étude de la libération de chaleur pendant la réaction de serpentinisation. Ils ont déduit d'un modèle simple d'échange de chaleur entre la roche en cours de réaction et l'eau circulant à un certain débit que la chaleur libérée par la serpentinisation était négligeable, en particulier en dessous de 200°C et au dessus de 350°C, du fait des faibles vitesses de réaction dans ces gammes de températures. Cependant, ces conclusions s'opposent aux conclusions de Lowell et Rona (2002) qui utilisaient un modèle similaire. Enfin, d'autres auteurs continuent d'affirmer que pour certains sites (Lost City, 30°N, par exemple), le caractère exothermique de cette réaction joue un rôle prépondérant dans les températures de sortie [Lowell et Rona, 2002; Delescluse et Chamot-Rooke, 2008].

Emmanuel et Berkowitz (2006) ont publié un modèle bidimensionnel de circulation hydrothermale intégrant une réaction de consommation de l'olivine, à l'ordre 1. Comme dans Allen et Seyfried (2004), la formulation de la cinétique de cette réaction de serpentinisation s'appuie sur les expérimentations de Martin et Fyfe (1970). Ce modèle prend en compte la consommation de l'eau par la serpentinisation et le caractère exothermique de la réaction. La circulation est décrite par un modèle classique de couplage hydraulique-transport de chaleur qui utilise l'approximation de Boussinesq (voir paragraphe 3.5.1). Emmanuel et Berkowitz (2006) ont décrit différents régimes d'écoulement en fonction de la perméabilité et de l'intensité de la réaction : lorsque la perméabilité est faible, la consommation d'eau par la serpentinisation peut inhiber la circulation hydrothermale et c'est alors seulement lorsqu'une majeure partie de l'olivine est hydratée qu'il y a mise en place d'une boucle de circulation.

À plus grande échelle encore, et reprenant le même formalisme, Iyer et Rüpke (2010) ont développé un modèle couplant la circulation thermo-hydraulique et la serpentinisation. Ils ont intégré dans leur modèle l'évolution de la porosité et de la perméabilité de la matrice poreuse rocheuse, ainsi que le mouvement d'expansion de la dorsale. S'intéressant aux cas des dorsales ultra-lentes (vitesse d'expansion égale à 0,5 cm an⁻¹), lentes (2 à 5 cm an⁻¹), et rapides (> 7 cm an⁻¹), ils obtiennent une profondeur du front de serpentinisation de l'ordre du kilomètre dans le cas de dorsales ultra-lentes, alors que cette profondeur n'est que d'une centaine de mètres dans le cas de dorsales rapides. Iyer et Rüpke (2010) concluent que sur une grande échelle de temps, ce serait en fait le colmatage des pores et la chute de perméabilité qui en découle qui joueraient un rôle important dans l'organisation des écoulements.

Cependant, les conclusions de ces modèles dépendent éminemment de la formulation mathématique des phénomènes décrits. Ces deux derniers modèles utilisent l'approximation de Boussinesq, dont les conséquences sur la circulation hydraulique modélisée ont été discutées précédemment (voir partie 3). De plus, les mécanismes d'obturation des pores décrits par Iyer et al. (2010) ne tiennent pas compte de la fracturation qui semble systématiquement avoir lieu lors de la serpentinisation d'une péridotite [Rudge et al., 2010; Marcaillou, 2011; Malvoisin et al., 2012], ni

de la sismicité de la zone.

Ces publications apportent un formalisme intéressant pour la description à plus ou moins grande échelle. Les modèles ne manquent donc pas pour décrire l'un ou l'autre des aspects de la réaction de serpentinisation, mais le cadre de ces études reste très idéalisé et ne s'intéresse pas à la description d'un site naturel réel. Ils permettent la description de grandes tendances mais ne s'appuient que rarement sur des données concrètes, provenant d'un site, et permettant une synthèse contraignante pour le modèle établi.

4.1.6. Propriétés mécaniques

Lors de la serpentinisation d'une péridotite, les minéraux hydratés voient leur volume augmenter de 40 à 50% [Macdonald et Fyfe, 1985a]. Une telle augmentation de volume peut avoir différentes conséquences, parfois antagonistes :

- Elle peut provoquer l'obturation des pores de la roche, ce qui va réduire sa perméabilité [Macdonald et Fyfe, 1985a; Iyer et al., 2010].
- Elle peut entraîner la fissuration mécanique de la roche ce qui a pour conséquence, au contraire, d'augmenter sa perméabilité [Rudge et al., 2010; Marcaillou, 2011; Malvoisin et al., 2012].

4.1.7. Conclusion : ce que doit prendre en compte la modélisation de la serpentinisation

La modélisation de la production d'hydrogène par serpentinisation des péridotites doit donc impérativement prendre en compte :

- La dépendance des équilibres thermodynamiques à la température, au rapport eau/roche et, dans une moindre mesure, à la pression.
- La disponibilité du fer dans ses différents états d'oxydation. En d'autres termes, le modèle ne peut faire l'impasse sur une gestion des compositions des solutions solides ainsi que des équilibres d'oxydo-réduction.
- Une cinétique fiable et réaliste malgré les grandes incertitudes sur la réalité *in situ* des paramètres, tels que la taille des grains, la porosité ou le niveau de fracturation de la roche.

4.2. Modélisation de la serpentinisation : application au site de Rainbow

On se propose d'apporter des éléments de réponse aux interrogations formulées au paragraphe 2.3, à savoir :

- Dans quelle mesure la serpentinisation peut-elle être responsable des caractéristiques des fluides de sortie sur le site de Rainbow, et, en particulier, de leur forte concentration en hydrogène?
- Quelle est la masse d'hydrogène produite par le site ? Est-elle supérieure au calcul simple « Flux massique focalisé \times $[H_2]_{\text{sortie}}$ » ?

4.2.1. Un modèle adapté à la serpentinisation sur le site de Rainbow

La présence de processus de serpentinisation au sein du système hydrothermal de Rainbow ne fait aucun doute (paragraphe 2.2.3, [Fouquet et al., 1998; Douville et al., 2002; Marques et al., 2006; Charlou et al., 2010]). Les hautes températures de sortie des fluides du site présagent d'une large gamme de conditions thermodynamiques rencontrées au sein des zones de recharge et de décharge de la circulation hydrothermale. Ces conditions peuvent être plus ou moins propices à l'établissement d'un grand volume de serpentinisation, caractérisé par des vitesses de réactions variables. De même, la circulation plus ou moins chenalisée et les flux hydriques de sortie importants (500 kg s^{-1} en sortie du champ hydrothermal de Rainbow) offrant des vitesses d'écoulement élevées (plusieurs mètres par jour), associés aux vitesses de réaction contrastées, présagent de valeurs de rapport eau/roche allant très certainement de 0 à plus de 100.

Ces conditions de pression, température, flux hydrique et nature des roches mères, conduisent à une minéralogie spécifique. Ainsi, les serpentines prélevées sur le site de Rainbow sont en majorité représentées par des lizardites et des antigorites. La chrysotile est, quant à elle, cantonnée aux veines tardives. La magnétite est observable, ce qui conforte l'origine purement minéralogique des fortes concentrations en hydrogène (et non pas d'une thermolyse de l'eau par exemple) [Charlou et al., 2010]. Quelques veines tardives d'aragonite témoignent de la précipitation des carbonates contenus dans l'eau de mer lors de l'échauffement de celle-ci à proximité du panache de remontée des fluides hydrothermaux.

La grande hétérogénéité des conditions de serpentinisation semble imposer une approche spatialisée, donc l'établissement de modèles au moins monodimensionnels, au mieux bi ou tridimensionnels, pour la description cinétique et thermodynamique des réactions ainsi que le transport des caractéristiques physico-chimiques au sein de la circulation hydrothermale. Cependant, les modèles 0D permettent des calibrations de modèle plus poussées.

4.2.2. Principe général du modèle

Discussion sur la notion de rapport eau/roche : approche expérimentale – approche numérique

La définition de la notion de rapport eau/roche (W/R) dépend de son domaine d'utilisation. Bien que Deng et al. (1998) en donnent une définition très précise qu'on ne détaillera pas ici, celle-ci semble peu usitée sous cette forme publiée et les définitions pratiques classiquement utilisées dans la plupart des publications du domaine sont de deux types : l'une, « statique » se définit par

4. Modélisation géochimique et couplage des modèles thermo-hydraulique et géochimique

le rapport des masses d'eau et de roche présentes à l'état initial de la réaction en milieu fermé ; l'autre, « dynamique », considère le rapport d'un débit d'eau traversant la roche et d'un taux de réaction de la roche.

Les études par simulations numériques d'équilibres thermodynamiques et les expérimentations en milieu fermé sur l'altération des roches ultrabasiques par un fluide statique utilisent souvent comme définition du rapport eau/roche le rapport de la masse d'eau sur la masse de roche initialement introduites. Néanmoins, lorsque l'on utilise un code de simulation géochimique, tel que le logiciel EQ3/6, et que l'on ne tient pas compte des cinétiques de réaction, les réactions de précipitation et de dissolution sont toutes considérées comme étant réversibles. La simulation d'altération d'une roche revient alors à dissoudre entièrement les espèces solides et à recomposer un nouvel assemblage minéralogique selon les saturations de chacune des espèces. Ainsi, la roche entière est susceptible de réagir. Au contraire, lorsqu'un expérimentateur met en contact une masse d'eau avec une masse de roche structurée ou réduite en poudre, la structure et la texture de la roche ou de la poudre de roche et les lois cinétiques qui régissent la dissolution et la précipitation des minéraux peuvent limiter la mise en contact d'une partie des minéraux avec l'eau, le transport des espèces dissoutes ou augmenter considérablement le temps nécessaire à l'obtention d'un état d'équilibre thermodynamique, s'il doit être finalement atteint. Par conséquent, pour des conditions expérimentales identiques, - mêmes température et pression, même nature de la roche initiale, même rapport eau/roche - les assemblages minéralogiques et les concentrations des éléments dissous obtenus lors d'expériences sur poudre, sur roche ou par simulations thermodynamiques différeront.

Une autre définition du rapport eau/roche peut être le rapport entre la masse d'eau présente sur la masse de roche qui réagit effectivement [Allen et Seyfried Jr, 2004]. Lorsque le fluide d'altération circule au sein de la roche, on peut alors voir le rapport eau/roche comme étant le rapport d'un débit d'eau sur la masse de roche ayant réagi au cours d'un temps court et au sein d'un volume élémentaire représentatif (VER). Sans entrer dans les problématiques de changement d'échelle, cette définition représente, en quelque sorte, une situation intermédiaire entre la situation idéale de la modélisation numérique de l'équilibre thermodynamique et la situation expérimentale en milieu fermé.

Quels liens entre la situation expérimentale et la situation numérique ?

Considérons une roche hôte d'une circulation hydrothermale et délimitons dans cette roche un certain volume. Ce volume peut être considéré comme un milieu poreux dont la matrice solide, de composition connue, peut réagir avec le fluide contenu dans les pores. En pratique, ce volume est celui de la maille du maillage utilisé pour la simulation thermo-hydraulique de la circulation hydrothermale, alors qu'idéalement, il devrait être un volume représentatif de la nature et de la texture locale de la roche : il serait alors un véritable VER. Pendant un temps Δt , une certaine masse de roche Δm_r peut réagir avec la masse Δm_e d'eau traversant le volume. Le rapport eau/roche (W/R) du système réactif correspond alors à :

$$\frac{W}{R} = \frac{\frac{\Delta m_e}{\Delta t}}{\frac{\Delta m_r}{\Delta t}} = \frac{\Delta m_e}{\Delta m_r} \quad (4.1)$$

W représente le débit massique traversant le volume de roche saturée en fluide. Lors du couplage entre le modèle thermo-hydraulique et géochimique, W est calculé à partir des simulations thermo-hydrauliques sous Cast3M tout comme la température de réaction, T, qui correspond à la température au centre de la maille. Le taux de masse de roche réagissant pendant ce Δt , ou taux de réaction, désigné par R (kg s^{-1}), est entièrement déterminé par la cinétique de réaction qui dépend de la température (cf. paragraphe 4.3.2).

Les variations de pression ayant peu d'influence, pour déterminer la production d'hydrogène, à chaque pas de temps Δt , on utilise uniquement le couple (T, W/R). En effet, si l'on considère le système réagissant dans la maille comme étant fermé, la réaction correspond alors à une réaction idéale à l'équilibre thermodynamique identique à celle simulée à l'équilibre thermodynamique (non contrainte par la cinétique des réactions) sous EQ3/6. En répétant ces calculs EQ3/6 d'équilibres géochimiques pour de nombreux couples (T, W/R), on peut construire une table donnant la valeur des masses d'hydrogène produit par kilogramme de roche en fonction de T et du rapport W/R. Une interpolation linéaire entre les couples (T, W/R) permet alors de déterminer précisément la masse d'hydrogène produit dans la maille considérée.

Dans le « VER », lors d'un instant Δt (i)

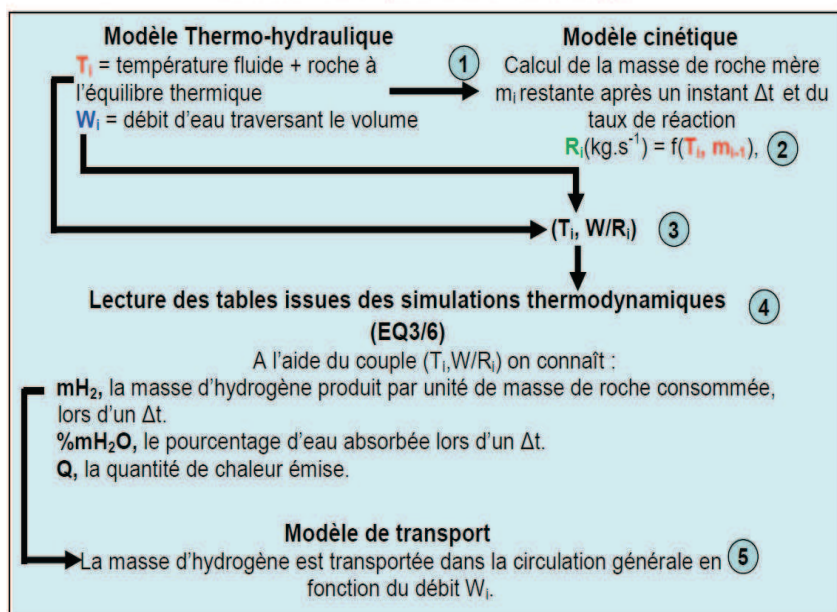


Figure 4.1 : Algorithme simplifié du modèle de couplage thermo-hydraulique-géochimique. À partir d'une masse initiale de roche comprise dans un volume fixe au cours du temps (désigné par abus de langage par les initiales VER), on détermine la masse de roche ayant réagi au cours d'un pas de temps Δt . Le couple (T, W/R) qui en résulte permet, à l'aide de tables, de déterminer les quantités d'hydrogène et de chaleur produites ainsi que la quantité d'eau consommée. Ces tables sont issues de calculs thermodynamiques effectués avec le logiciel EQ3/6 pour un grand nombre de W/R, pour une température variant de 25 à 390°C et pour une composition initiale de roche précise.

Deux remarques sont à formuler. Ce modèle suppose que la nature de la roche à dissoudre reste toujours identique à la nature de la roche initiale. Dans le cas où un minéral de la roche mère n'est pas entièrement consommé, on le considérera enclavé, incapable de réagir à nouveau.

La seconde remarque concerne l'hypothèse d'une réaction en système fermé au sein de la maille.

Cette hypothèse revient à négliger les apports ioniques provenant des mailles voisines et donc à considérer que la chimie du fluide entrant dans la maille est la même en tout point du domaine modélisé. C'est une limite de ce modèle qui surestime donc la production d'hydrogène

lors de la modélisation de l'hydratation d'un massif harzburgitique.

4.2.3. Outils de modélisation

A l'origine, dans cette étude, la plateforme de couplage ALLIANCES [Montarnal *et al.*, 2007] devait permettre le couplage de la géochimie avec le code thermo-hydraulique présenté précédemment. C'est la raison principale pour laquelle ce code thermo-hydraulique a été développé sous Cast3M. Mais bien vite, cette plate-forme s'est révélée inadéquate pour le type de réactions étudiées: ALLIANCES utilise des versions des logiciels géochimiques PHREEQC et CHESS qui ne peuvent prendre en compte les compositions variables des solutions solides.

Le couplage direct d'un logiciel tel qu'EQ3/6 avec le code thermo-hydraulique, quant à lui, pose aussi de nombreux problèmes. D'un point de vue technique d'abord, le code source du logiciel n'est pas disponible et est codé en langage C. D'un point de vue plus numérique, la forte non-linéarité des systèmes d'équations géochimiques associés au grand nombre de mailles nécessaires aux simulations de la circulation hydrothermale conduiraient à des temps de calculs prohibitifs.

On a donc développé dans Cast3M un modèle de production d'hydrogène utilisant les résultats provenant de simulations EQ3/6 de l'altération d'une roche de composition donnée.

Le logiciel EQ3/6

Le logiciel EQ3/6 (version 8) permet de modéliser les réactions chimiques entre phases gazeuses, aqueuses ou minérales [Wolery, 1979; 1983; Wolery, 1992a; Wolery, 1992b; Wolery et Daveler, 1992]. Il est composé de deux blocs indépendants : EQ3NR et EQ6. EQ3NR est un code de spéciation. Il permet le calcul des solubilités des minéraux à l'équilibre avec un fluide aqueux. EQ6 permet, quant à lui, de déterminer les assemblages minéralogiques à l'équilibre avec un fluide. Les calculs effectués via EQ3NR ou EQ6 utilisent une base de données regroupant, entre autres, les constantes de réaction de dissociation des molécules étudiées (décomposition en espèces de bases) pour des températures données, les coefficients et méthodes de correction des activités ioniques, etc. Ces bases de données sont constituées à l'aide de codes de calculs thermodynamiques tels que Supcrt92 [Johnson *et al.*, 1992]. EQ3/6, dans cette dernière version, permet d'effectuer des calculs pour des gammes de pression de 1 à 500 bars et des températures variant de 0 à 450°C. Il est donc parfaitement adapté à une application dans le cadre de l'étude des assemblages minéralogiques des systèmes hydrothermaux de la dorsale Médio-Atlantique.

Le logiciel Supcrt92

Supcrt92 est un programme permettant le calcul des propriétés thermodynamiques de réactions chimiques (enthalpie de réaction, enthalpie libre etc...) et d'espèces aqueuses et minérales en fonction de la pression (de 1 à 5000 bars) et de la température (de 0 à 1000°C). Ce

4. Modélisation géochimique et couplage des modèles thermo-hydraulique et géochimique

programme s'inspire du premier programme informatique SUPCRT, écrit en 1974-1975 par J.V. Walther, D.H. Kirkham et H.C. Helgeson de l'Université de Californie, Berkeley, USA. Supcrt92 possède une base de données fournie. Les méthodes de calculs des propriétés thermodynamiques basées sur les connaissances théoriques actuelles sont exposées en détails dans Johnson et al. (1992). Elles prennent en compte la formulation diélectrique pour H₂O (Johnson et Norton, 1991) et les équations d'état HKF révisées [Helgeson et al., 1981] pour les espèces aqueuses [Tanger et Helgeson, 1988; Shock et Helgeson, 1989; Shock et al., 1989]. Les données décrivant les propriétés thermodynamiques des complexes métalliques inorganiques sont issues de [Sverjensky et al., 1997], celles des espèces neutres inorganiques de [Shock et Helgeson, 1989; Shock et al., 1989]. Même si ce ne sont pas les plus récentes, les données thermodynamiques et les équations d'état de l'eau [Sengers et al., 1983; Haar et al., 1984] utilisées par Supcrt92 diffèrent peu des formulations plus récentes délivrées par l'IAPWS. Des mises à jour de ces bases de données sont disponibles et l'utilisateur a la possibilité de les modifier.

Supcrt92 est devenu un outil standard sur lequel s'appuient nombre de publications.

4.2.4. Modélisation du transport de l'hydrogène

Le modèle de transport de l'hydrogène au sein de la circulation hydrothermale est tout à fait similaire au modèle de transport de la chaleur présenté au paragraphe 3.3.2.

Il fait cependant appel à trois hypothèses fortes :

- Lors de son transport, l'hydrogène n'est incorporé par aucune réaction géochimique. Cet hydrogène n'est donc jamais piégé au sein de la matrice rocheuse.
- Étant donné les vitesses de circulation des fluides, le phénomène de convection est dominant. On prendra donc la même valeur de coefficient de diffusion/dispersion pour toutes les molécules contenant de l'hydrogène (H₂, H₂S, C_nH_{2(n+1)}).
- On considère que l'hydrogène est transporté sous forme dissoute. On vérifiera que les concentrations en hydrogène produit lors de nos simulations ne dépassent pas le seuil de solubilité (> 400 mmol kg⁻¹ à ces pressions et températures [McCollom et Bach, 2009]).

Ainsi, une seule équation de transport de l'hydrogène dissous est utilisée. Elle s'écrit :

$$\phi \frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{H_2} \nabla C - \bar{U} C) + S_{H_2} \quad (4.1)$$

Dans cette équation, C est la concentration en hydrogène, t, le temps, D_{H₂}, son coefficient de diffusion/dispersion, \bar{U} , la vitesse de Darcy du fluide porteur et S_{H₂}, le terme source simulant l'injection de l'hydrogène au sein de la maille et calculé à partir du modèle de production d'hydrogène.

Comme pour les équations du modèle thermo-hydraulique, cette équation de transport est

résolue dans Cast3M à l'aide de la procédure TRANGEOL présentée au paragraphe 3.4.2.

4.2.5. Modèle de production de chaleur et modèle de consommation d'eau

La quantité de chaleur produite lors de la serpentinisation au sein d'une maille du modèle thermo-hydraulique est prise en compte par l'apparition d'un terme source dans l'équation du transport de la chaleur (équ. 3.19) qui s'écrit alors :

$$(\rho c)_{eq} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda_{eq} \nabla T - (\rho c)_l T \vec{U}) + Q \quad (4.2)$$

La valeur du terme Q ($J m^{-3} s^{-1}$) est déterminée à chaque pas de temps en fonction de la masse de roche hydratée. Le modèle de production de chaleur sera détaillé ultérieurement au paragraphe 4.3.1.

Il en va de même pour la quantité d'eau consommée au sein d'une maille lors de la serpentinisation. Cette consommation dépend de la cinétique de la réaction mais aussi de la température (voir paragraphe 4.3.1). Le terme puits qui en résulte apparaît dans l'équation de conservation de la masse d'eau (équ. 3.13) qui devient :

$$\phi \beta \rho \frac{\partial P}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{\rho \vec{k}}{\mu} \nabla P \right) - \nabla \cdot \left(\frac{\rho^2 \vec{k} g}{\mu} \right) + \phi \alpha \rho \frac{\partial T}{\partial t} + S_{H_2O} \quad (4.3)$$

Le terme puits S_{H_2O} ($kg m^{-3} s^{-1}$) est calculé à chaque pas de temps.

4.3. Modélisation de la production d'hydrogène : application au site de Rainbow

4.3.1. Choix de la roche et création des tables de données

La composition des péridotites rencontrées dans la croûte à proximité de la dorsale est quelque peu variable, quoique circonscrite à une forte représentation de l'olivine. Marcaillou et al. (2011) utilisent dans leurs expérimentations une lherzolite, tandis que Klein et al. (2009) comparent deux types de composition, l'une représentant une dunite, l'autre représentant une harzburgite. Cette dernière composition a été choisie comme composition de référence de la roche mère pour nos simulations et ceci pour plusieurs raisons :

- Elle possède une composition médiane dans l'ensemble des compositions péridotitiques présentes dans la croûte telles que décrites par Allen et Seyfried (2007) (voir Figure 4.2).
- La composition de cette roche, riche en olivine, est en bon accord avec la cinétique de serpentinisation choisie (voir paragraphe 4.3.2).

4. Modélisation géochimique et couplage des modèles thermo-hydraulique et géochimique

- En comparant deux compositions distinctes, l'une harzburgitique, l'autre dunitique, Klein et al., (2009) ont montré que les quantités d'hydrogène produit variaient peu, quels que soient la température et le rapport eau/roche utilisés lors de leurs simulations numériques.
- D'un point de vue pratique, cette composition a été utilisée par McCollom et Bach (2009) : les résultats de leur étude nous ont ainsi servi de références.

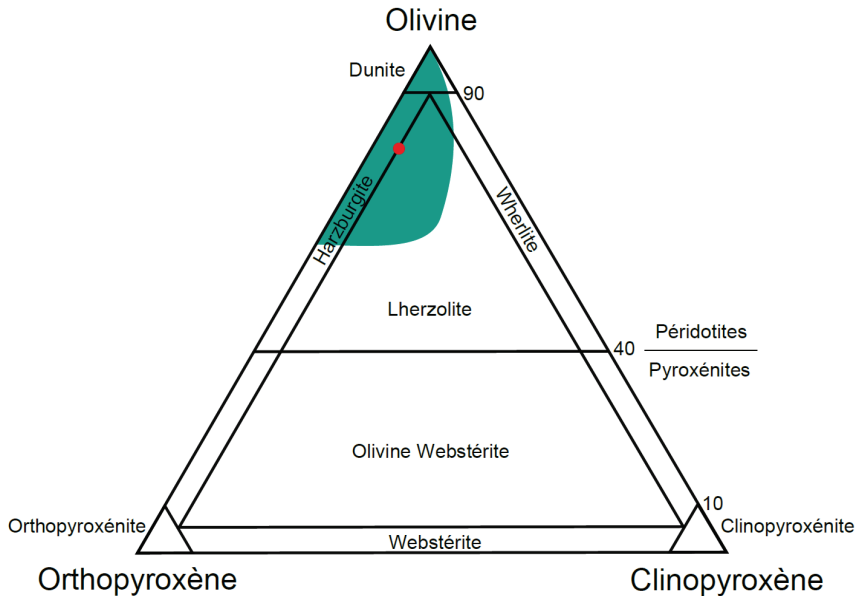


Figure 4.2 : Diagramme de classification des péridotites et pyroxénites. L'aire verte rassemble les compositions des roches du manteau supérieur [Allen et Seyfried Jr, 2003]. Le point rouge correspond à la composition harzburgitique de la roche qui est utilisée dans les modélisations réalisées lors de nos études [McCollom et Bach, 2009].

Par la suite, dans les simulations, la roche considérée comme réactive sera composée à 80% (en masse) d'olivine ($\text{Mg}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{SiO}_4$), 15 % d'orthopyroxène ($\text{Mg}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{SiO}_3$) et 5 % de clinopyroxène ($\text{CaMg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Si}_2\text{O}_6$).

Production d'abaques géochimiques

Les calculs des équilibres thermodynamiques sont effectués avec EQ3/6 en deux étapes. D'abord, avec EQ3NR, un des deux codes distincts composant EQ3/6, on calcule les indices de saturation des minéraux et les quantités totales des espèces de bases pour une masse de roche donnée. Ces quantités, calculées par exemple à 25°C, sont ensuite utilisées comme conditions initiales des calculs d'équilibres minéralogiques effectués par le second code, EQ6. Sous EQ6, pour cette même masse de roche initialement donnée, on incrémente progressivement la température jusqu'à atteindre la température finale, ici fixée à 400°C. La valeur de l'incrément est variable suivant l'état d'avancement du calcul et dépend avant tout de contraintes numériques. Par la suite, afin de faciliter la lecture des tables, les évolutions des variables de sortie en fonction de la température ont été redécoupées de façon régulière (tous les 5°C) en utilisant de simples approximations linéaires. Enfin, afin de s'assurer qu'aucune hystérésis d'origine numérique n'apparaissait, pour chaque simulation, on a également effectué le calcul inverse en partant d'une température initiale de 390°C. On retrouve alors à très peu de choses près les mêmes résultats.

Les bases de données utilisées lors des simulations ont été fournies, après demande, par Thomas McCollom [McCollom et Bach, 2009].

4. Modélisation géochimique et couplage des modèles thermo-hydraulique et géochimique

Lors de ces simulations, le rapport eau/roche correspond au rapport de la masse d'eau initiale (toujours 1 kg dans EQ3/6) sur la masse de roche initiale. 42 rapports eau/roche ont été utilisés, balayant une large gamme de valeurs, de 0,2 à 1000. Pour chaque simulation géochimique, les assemblages minéralogiques sont relevés, de même que le pH minimal atteint. Les résultats principaux issus de ces simulations se résument aux tables de production d'hydrogène et de consommation d'eau en fonction de la masse de roche introduite et de la température de réaction.

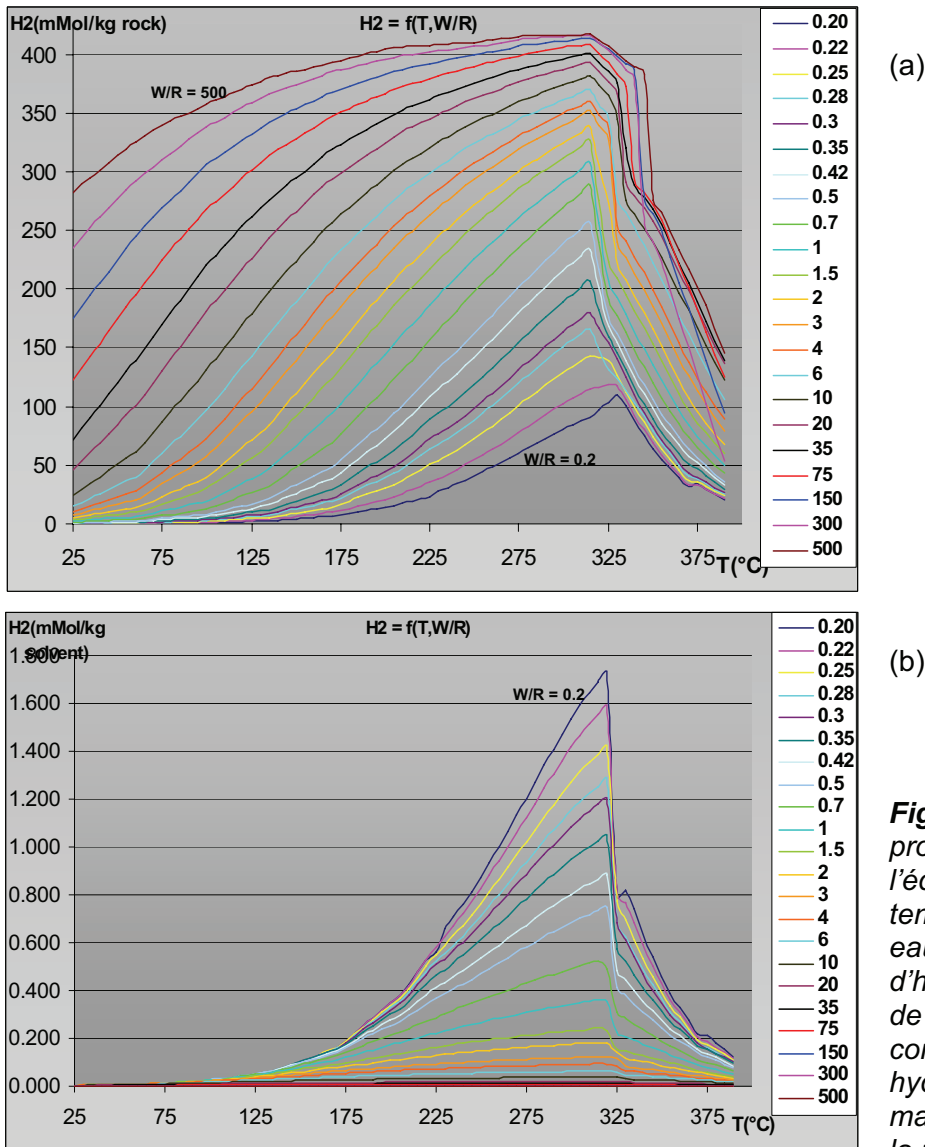


Figure 4.3 : Evolution de la production d'hydrogène à l'équilibre en fonction de la température et du rapport eau/roche initial, (a) quantité d'hydrogène produite par kg de roche initiale, (b) concentration finale en hydrogène par unité de masse de fluide restant après la réaction.

La figure 4.3 montre que, quelle que soit la valeur du rapport eau/roche choisie, la production d'hydrogène atteint son maximum dans une gamme de température comprise entre 320 et 330°C. Elle chute fortement au-delà de 330°C, température à partir de laquelle la stabilité de l'olivine augmente. Ceci est en accord avec McCollom et Bach (2009).

La figure 4.4 présente l'évolution du pourcentage d'eau initiale restant après établissement de l'équilibre thermodynamique. On constate qu'au-delà d'un rapport eau/roche de 0,7, le pourcentage d'eau incorporée est inférieur à 20% et ce quelle que soit la température de réaction. Ce pourcentage est inférieur à 5% au-delà d'un rapport eau/roche de 3. Le pH minimal atteint est toujours supérieur à 5,5, et est donc supérieur au pH de sortie des fluides de Rainbow, ce qui est

4. Modélisation géochimique et couplage des modèles thermo-hydraulique et géochimique

en accord avec toutes les publications précédemment citées.

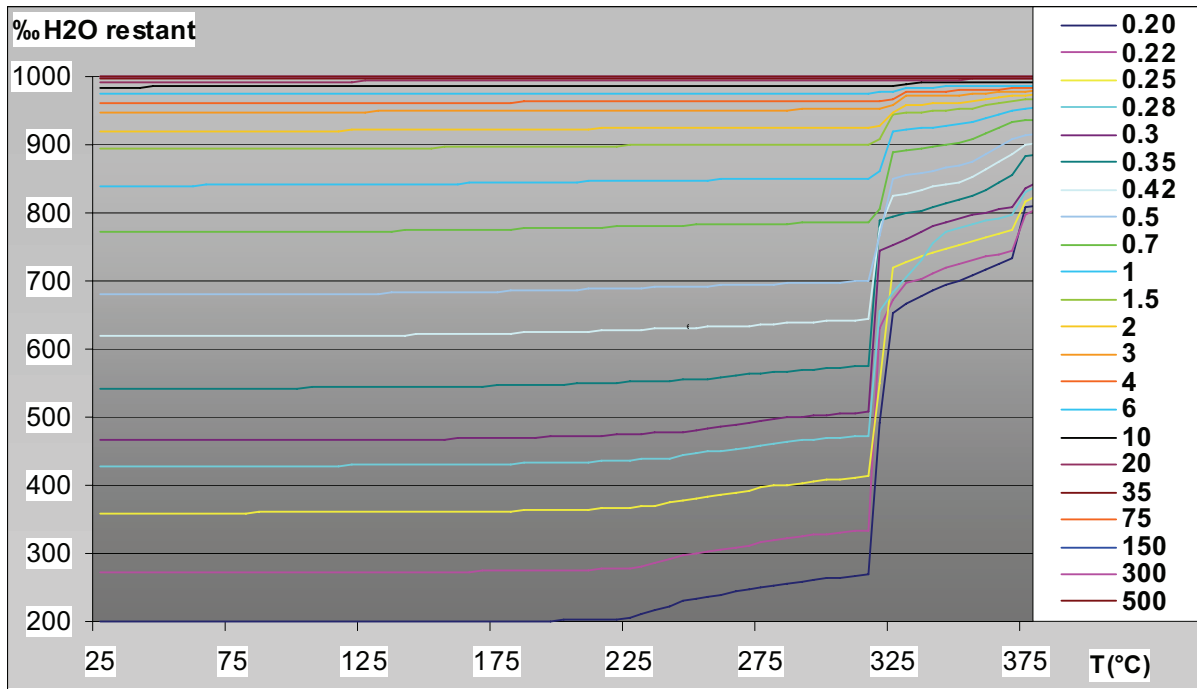


Figure 4.4 : Évolution de la consommation de l'eau initialement introduite en fonction de la température et du rapport eau/roche initial. Pour une température inférieure à environ 300°C, le pourcentage d'eau résiduelle à l'équilibre (%eau) et le rapport eau-roche sont liés par la relation :

$$\frac{W}{R} = \frac{16}{100 - \%eau}.$$

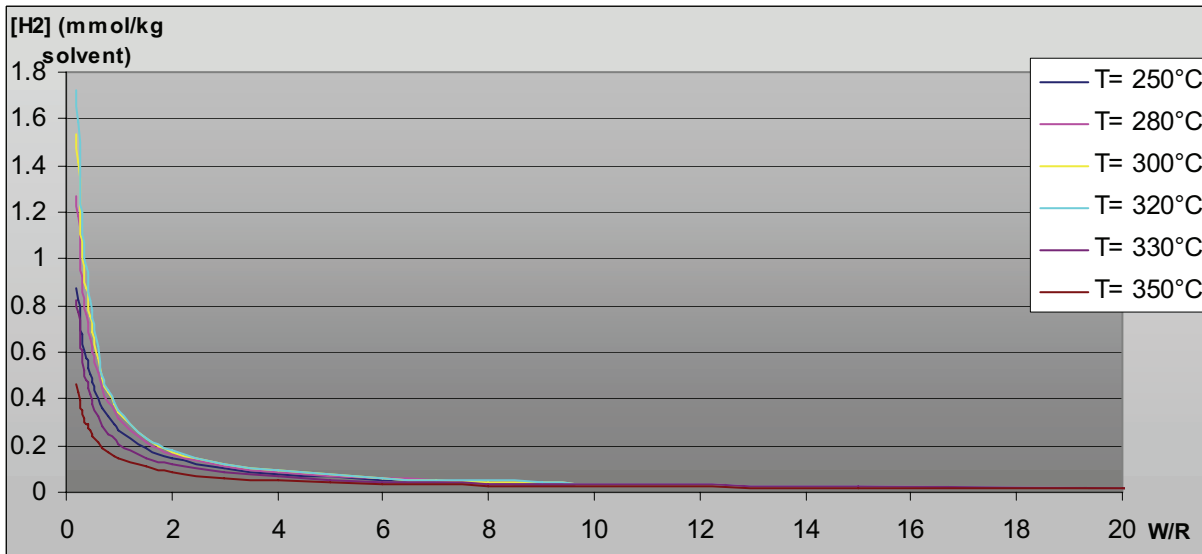


Figure 4.5 : Évolution de la concentration d'hydrogène à l'équilibre en fonction du rapport eau/roche pour six températures : 250°C, 280°C, 300°C, 320°C, 330°C et 350°C.

Pour une température donnée, il est possible d'exprimer simplement l'évolution de la concentration en hydrogène produit en fonction du rapport eau/roche (figure 4.5). La formulation générale de cette dépendance est du type :

$$[H_2] = a \left(\frac{W}{R} \right)^n. \quad (4.4)$$

4. Modélisation géochimique et couplage des modèles thermo-hydraulique et géochimique

Les paramètres a et n vérifient : $0 \text{ mol kg}^{-1} < a < 1 \text{ mol kg}^{-1}$ et $-1 < n < 0$. Cette formulation permettra la mise en place et l'exploitation concrète du modèle de type boîte présentée au paragraphe 4.3.3.

Diagrammes de compositions minéralogiques

La figure 4.6 présente les diagrammes d'évolution des compositions minéralogiques à l'équilibre en fonction de la température, obtenus lors de l'altération d'une harzburgite, pour trois rapports eau/roche différents ($W/R = 0,2$, $W/R = 1$, et $W/R = 10$). On constate que pour toute température inférieure à 400°C et quel que soit le rapport eau/roche, les orthopyroxènes sont absents des assemblages minéralogiques.

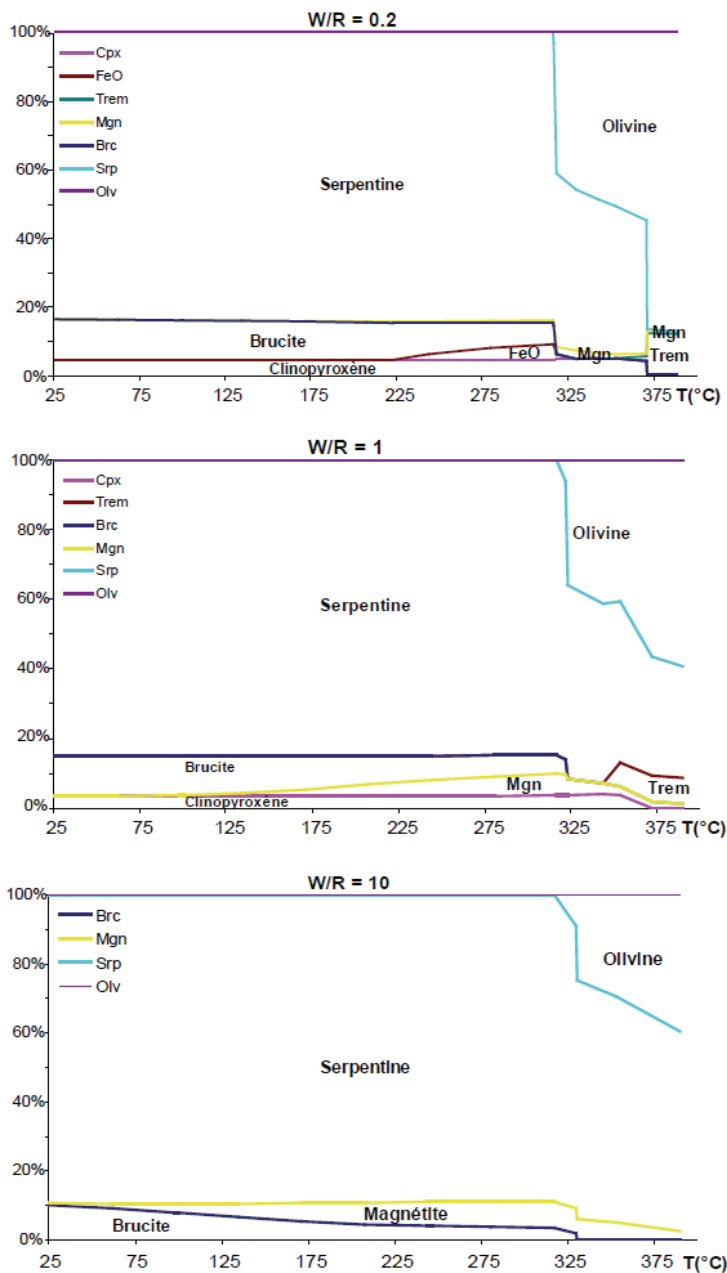


Figure 4.6 : Trois diagrammes d'évolution des compositions minéralogiques massiques à l'équilibre en fonction de la température, obtenus lors de l'altération d'une harzburgite pour trois rapport eau/roche initiaux : (a) $W/R = 0,2$, (b) $W/R = 1$ et (c) $W/R = 10$.

Par contre, l'olivine apparaît systématiquement dans les assemblages à partir de 320°C . Ceci explique la faible consommation d'eau constatée pour cette gamme de températures élevées (Figure 4.4). De 320°C à 350°C , sa proportion massique dans l'assemblage minéralogique reste

4. Modélisation géochimique et couplage des modèles thermo-hydraulique et géochimique

stable et l'on peut définir pour cette gamme de température une loi qui lie la proportion d'olivine restante dans l'assemblage à l'équilibre au rapport eau/roche (Figures 4.6 et 4.7) :

$$\%_{Olv} = 17.55 \left(\frac{W}{R} + 0.3 \right)^{-0.5305} + 29, \text{ pour } 320^{\circ}\text{C} < T < 350^{\circ}\text{C} \quad (4.5)$$

où W/R est le rapport eau/roche.

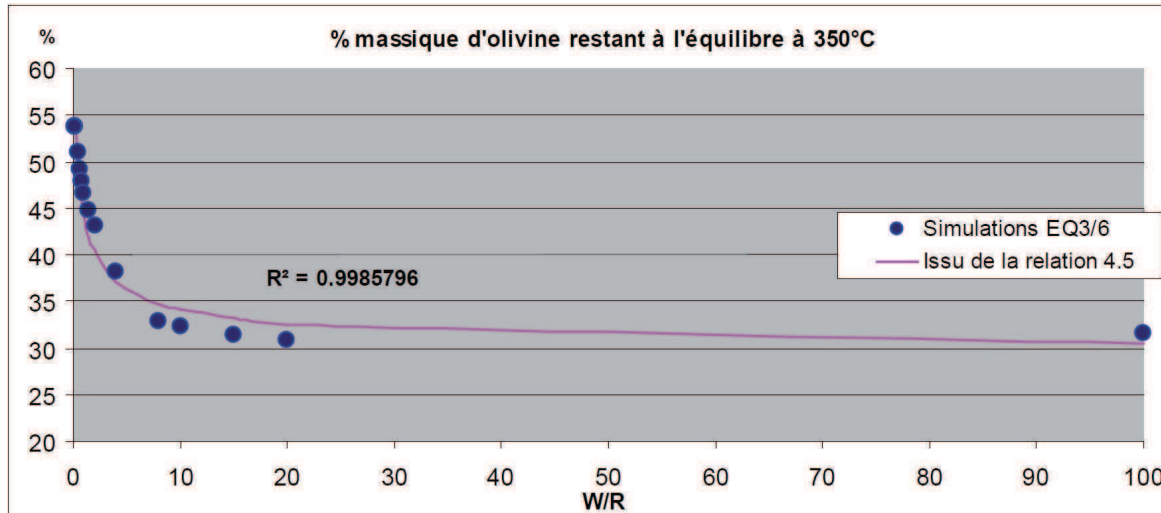


Figure 4.7 : Évolution du pourcentage massique d'olivine à l'équilibre à 350°C en fonction du rapport eau/roche (W/R). Le coefficient de corrélation R^2 témoigne de la corrélation entre la formulation (4.5) et les résultats obtenus lors des simulations d'altération de l'harzburgite réalisées avec EQ3/6.

Le pourcentage d'olivine est inférieur à 50% à partir d'un rapport eau/roche supérieur à 0,4 et se stabilise autour de 30% lorsque le rapport eau/roche est supérieur à 10.

Modèle de production de chaleur

En marge de ces simulations, un modèle simple de production de chaleur par la serpentinisation des roches a été développé. L'olivine et les orthopyroxènes représentant 95% de la masse de la roche mère, on ne considère que les réactions (R 4.1) et (R 4.2). Le calcul des enthalpies de ces deux réactions, effectué avec Supcrt92, montre que la chaleur dégagée par ces réactions est peu sensible à la pression. Les expressions du modèle de production de chaleur, déterminées pour $P = 350$ bars, seront donc appliquées pour des pressions allant de 240 à 500 bars. Ces calculs montrent de plus que la réaction d'hydratation des pyroxènes, contrairement à celle de l'olivine, est une réaction endothermique.

Le terme q_{olv} désigne l'enthalpie massique de la réaction (R 4.1) et q_{opx} , l'enthalpie massique de la réaction (R4.2). Or, pour toute température, les orthopyroxènes sont complètement consommés par la réaction, tandis que ceci n'est vrai pour l'olivine que pour une température inférieure à 320°C. Pour un kilo de roche ayant réagi, si on néglige l'apport des clinopyroxènes, la chaleur dégagée q_r est donc :

$$q_r = 0,15 \times q_{opx} + 0,8 \times q_{olv}, \text{ quelle que soit } T < 320^{\circ}\text{C} \text{ et,} \quad (4.6 \text{ a})$$

$$q_r = 0,15 \times q_{opx} + (0,8 - 0,01\%_{olv}) \times q_{olv}, \text{ pour } T > 320^\circ\text{C}, \quad (4.6 \text{ b})$$

où $\%_{olv}$ est le pourcentage de roche restante. La relation (4.6 b) néglige l'apport de la masse d'eau lors de l'hydratation des roches et on considère que la masse totale de roche ne change pas au cours de la réaction pour des températures supérieures à 320°C . La chaleur dégagée est de l'ordre de 150 à 200 kJ par kilogramme de roche et cette valeur s'effondre après 320°C car la réaction d'hydratation des pyroxènes, endothermique, rentre en compétition avec la faible quantité de chaleur dégagée par l'hydratation seulement partielle de l'olivine (figure 4.8).

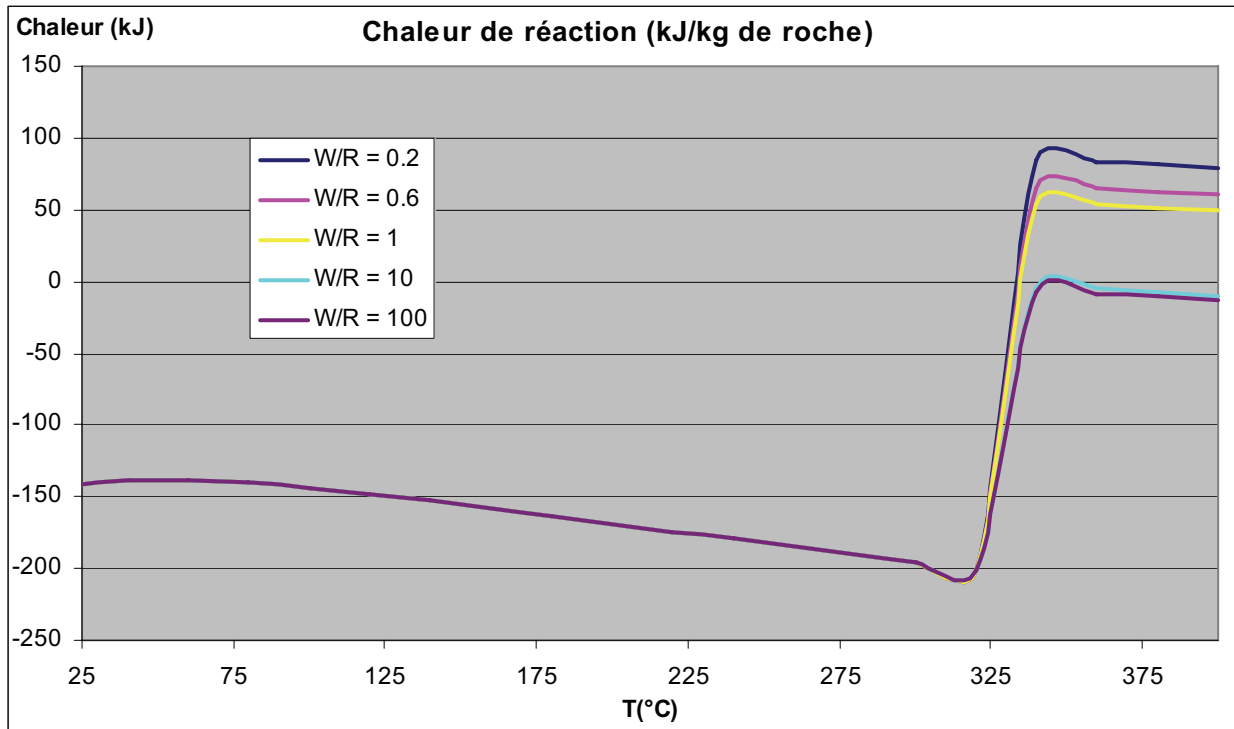


Figure 4.8 : Quantité de chaleur (kJ) émise lors de l'hydratation d'un kilogramme d'harzburgite composée de 80% en masse d'olivine et 15% en masse d'orthopyroxène, en prenant en compte les réactions (R 4.1) et (R 4.2), et en fonction de la température, pour différents rapports eau/roche : $W/R = 0,2$, $W/R = 0,6$, $W/R = 1$, $W/R = 10$, et $W/R = 100$.

Ces quantités de chaleur sont du même ordre de grandeur que celles proposées dans la littérature [Lowell et Rona, 2002; Allen et Seyfried Jr, 2004], pour des températures inférieures à 320°C . Cependant, l'effondrement constaté de la quantité de chaleur produite à partir de 320°C n'a jamais été, à notre connaissance, mise en évidence, les températures d'études étant souvent inférieures ($55^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$ dans [Allen et Seyfried Jr, 2004] et $T = 300^\circ\text{C}$ dans [Marcaillou et al., 2011]).

4.3.2. Choix de la cinétique de réaction

Deux formulations mathématiques de la cinétique de réaction de serpentinitisation sont exploitables dans le cas de notre étude. La première et la plus usitée [Allen et Seyfried Jr, 2004; Emmanuel et Berkowitz, 2006; Delescluse et Chamot-Rooke, 2008; Iyer et al., 2010] est celle présentée par Emmanuel et Berkowitz (2006) qui s'appuie sur les expériences de Martin et Fyfe (1970). Les résultats de Martin et Fyfe (1970) ont été obtenus à partir de poudres d'olivine

4. Modélisation géochimique et couplage des modèles thermo-hydraulique et géochimique

synthétique d'une granulométrie allant de 58 à 79 μm . Leurs résultats montrent clairement que, pour ces conditions expérimentales, la réaction de dissolution de l'olivine suit une loi d'ordre 1 :

$$\frac{\partial m_r}{\partial t} = -k_r m_r \quad (4.7)$$

où m_o est la masse d'olivine, t , le temps et $k_r (\text{s}^{-1})$, la constante de réaction proche de la loi d'Arrhénius :

$$k_r = A \exp\left(-b(T-c)^2\right). \quad (4.8)$$

Dans cette expression, T ($^{\circ}\text{K}$) représente la température, c (K), une constante nécessaire à ajuster l'axe de symétrie de la courbe en cloche décrite dans Martin et Fyfe (1970), et b (K^{-2}), la largeur de sa base. La dépendance du taux de réaction k_r vis-à-vis de la température, sous forme d'une courbe en cloche asymétrique a été confirmée par Wegner et Ernst (1983) ainsi que plus récemment par Malvoisin et al. (2012). D'après les expériences de Martin et Fyfe (1970), les constantes b et c valent respectivement $2,5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-2}$ et 540 K [Emmanuel et Berkowitz, 2006]. La constante A (s^{-1}) est la constante qui détermine l'amplitude de la constante de réaction k_r ; elle intègre une multitude de paramètres : surface et taille des grains, pression, etc. Dans les conditions expérimentales de Martin et Fyfe (1970), l'utilisation de poudres conduit à des valeurs de la constante A d'environ 10^{-6} s^{-1} . Par contre, dans les conditions d'une circulation hydrothermale, ce coefficient A doit être bien inférieur et va dépendre entre autre de l'avancement de la réaction et de la fracturation de la roche. Emmanuel et Berkowitz (2006) utilisent une valeur intermédiaire de A de 10^{-10} s^{-1} dans l'ensemble de leurs simulations, considérant que les valeurs extrêmes de ce paramètre doivent être de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-9} s^{-1} , dans le cas d'un site hydrothermal réel.

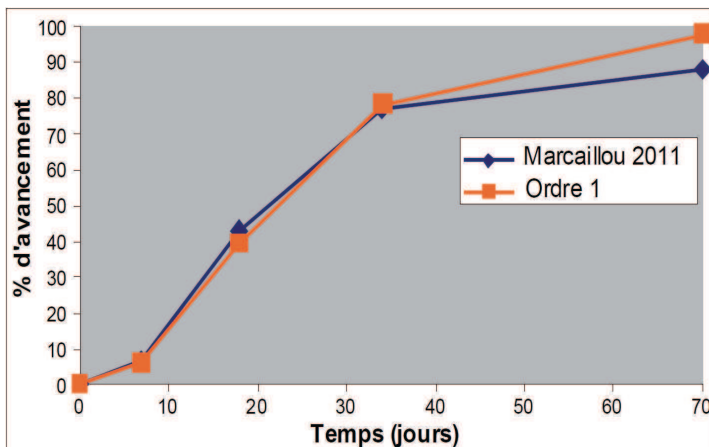


Figure 4.9 : Cinétique de la production d'hydrogène par serpentinisation d'une lherzolite à 300°C et à 300 bars. Comparaison entre les résultats expérimentaux de Marcaillou et al. (2011) et la formulation d'Emmanuel et Berkowitz (2006) avec $A = 9,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Notons que la courbe du modèle à l'ordre 1 est ici décalée de 6 jours pour compenser le temps d'établissement de la réaction expérimentale.

Bien que ce modèle soit issu d'expérimentations sur l'olivine, nous l'appliquerons à la réaction de serpentinisation en général. En effet, il est aujourd'hui démontré que c'est principalement la vitesse de dissolution de l'olivine qui contrôle la vitesse de production de l'hydrogène lors des réactions de serpentinisation [Marcaillou, 2011; Malvoisin et al., 2012]. De plus, ce modèle est en très bon accord avec les résultats d'expériences de Marcaillou et al. (2011) et Marcaillou (2011) sur des échantillons de roches et de poudres de roches, résultats expérimentaux qui montrent que la production d'hydrogène à 300°C et à 300 bars suit une cinétique d'ordre 1 (Figure 4.9).

4. Modélisation géochimique et couplage des modèles thermo-hydraulique et géochimique

Cependant, pour des températures plus faibles, inférieures à 230°C, ce modèle n'est plus valable puisqu'il semble que la réaction ne soit plus d'ordre 1 [Seyfried Jr et al., 2007; McCollom et al., 2011; Malvoisin et al., 2012; McCollom et al., 2012]. Les vitesses de réactions sont alors bien plus faibles que celles décrites à 300°C.

La deuxième formulation disponible est celle présentée par Malvoisin et al. (2012). Cette formulation prend pour variable de base la température et le diamètre initial des grains (dénomination anglaise : IGS, pour Initial Grain Size). La variation de la masse est décrite par l'équation :

$$\zeta(t, T, R) = 1 - \exp \left(-k \times f_1(T) \left(\frac{t}{r_{IGS}^2} \right)^n \right), \quad (4.9 \text{ a})$$

où ζ représente l'avancement de la réaction, t , le temps et r_{IGS} , le rayon initial des grains (IGS / 2). Les paramètres k et n sont deux paramètres dépendants de l'IGS. La fonction f_1 est une fonction de la température T en forme de cloche asymétrique :

$$f_1(T) = A \exp \left(-\frac{b}{T} \right) \left(1 - \exp \left(-c \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right) \right), \quad (4.9 \text{ b})$$

avec $A=808,3 \text{ s}^{-1}$, $b=3650 \text{ K}$, $c=8759 \text{ K}$ et $T_0=623,6 \text{ K}$. Au premier abord, cette formulation peut paraître éloignée de la formulation du coefficient de réaction déduit des expériences de Martin et Fyfe (1970). Elle montre d'ailleurs que même à des températures supérieures à 250°C, suivant l'IGS de la poudre utilisée, on peut obtenir des cinétiques de transformation des poudres qui s'éloignent de l'ordre 1. Ce problème rejoint celui de l'exportation des lois cinétiques définies à partir de poudres ou de roches.

Pourtant, de la relation (4.9 b), on peut remarquer que, ramenée aux mêmes amplitudes (paramètres A), la courbe décrite par la fonction $f_1(T)$ est très proche de celle décrite par la fonction $k_r(T)$ (Éq. 4.8) du modèle d'Emmanuel et Berkowitz (2006). En fait, la formulation de Malvoisin et al. (2012) s'écarte de la formulation classique d'une cinétique d'ordre 1 par l'apparition d'une fonction de modulation dépendant de trois paramètres fixes imposés par la granulométrie de départ (r_{IGS} , k et n). Seulement, aucune fonction continue ne donne la dépendance des paramètres k et n en fonction de l'IGS. Seule une étude des corrélations statistiques peut alors conduire aux valeurs de k et n pour une IGS donnée. Enfin, Malvoisin et al. (2012) montrent que lorsque l'IGS atteint une valeur supérieure à 50 μm , au bout d'un certain avancement de la réaction, il faut donner de nouvelles valeurs aux paramètres k et n afin d'adapter la formulation mathématique à la nouvelle cinétique de serpentinisation expérimentale.

On peut néanmoins considérer une équivalence des formulations d'Emmanuel et Berkowitz (2006) et de Malvoisin et al. (2012). Le paramètre A d'Emmanuel et Berkowitz (2006) intégrerait la dépendance à l'IGS telle que montrée par Malvoisin et al. (2012). Le paramètre A peut être dépendant du temps, de l'IGS, de la fracturation ou de tout autre phénomène tant que l'on sait le formaliser mathématiquement.

Cependant, le fait qu'il nous soit impossible de déterminer l'IGS exact des péridotites du

4. Modélisation géochimique et couplage des modèles thermo-hydraulique et géochimique

site de Rainbow en cours de serpentinisation limite fortement l'utilisation du modèle de Malvoisin et al. (2012). Aussi, le paramètre A sera en fait moyenné et homogénéisé sur le site (sorte de paramètre équivalent) et on cherchera d'abord à en connaître l'ordre de grandeur.

Seule reste alors dans l'expression (4.9) la dépendance en température de la cinétique et l'on retrouve une cinétique d'ordre 1 telle que supposée par Emmanuel et Berkowitz (2006).

Les dépendances en température diffèrent néanmoins d'un modèle à l'autre. La courbe en cloche asymétrique atteint son maximum à 300°C [Malvoisin et al., 2012], et son asymétrie rappelle les travaux de Wegner et Ernst (1983). Enfin, à amplitude comparable, la courbe d'évolution de ce coefficient de réaction est peu distincte de celle du coefficient de réaction qu'ont pu déduire Emmanuel et Berkowitz (2006) des expériences de Martin et Fyfe (1970).

On a donc un modèle de réaction à l'ordre 1 avec deux possibilités de description du coefficient de réaction k_r . L'un des travaux présentés dans ce manuscrit consiste en la recherche de valeurs réalistes du paramètre A, afin de calibrer les modèles. Or, une telle approche n'a déjà été publiée que dans le cas de la formulation d'Emmanuel et Berkowitz (2006). De plus, les ordres de grandeur des paramètres A du modèle d'Emmanuel et Berkowitz (2006) et de Malvoisin et al. (2012) ne sont pas comparables. La présentation de la calibration du paramètre A du modèle de Malvoisin et al. (2012) (Éq 4.9) n'a donc qu'un intérêt très limité et ne sera pas réalisée dans ce manuscrit.

4.3.3. Première application : estimation des taux de réaction et de la masse de roche mère

Description du modèle

Ce modèle conceptuel considère la circulation d'un fluide hydrothermal au sein d'un canal dont on connaît la température de sortie T_s (°C) et le débit massique de sortie $Q_s = 500 \text{ kg s}^{-1}$. Au cours de son passage dans le canal, le fluide peut dévier sa route pour circuler dans une zone de serpentinisation représentée par une boîte d'un volume inconnu V contenant un bloc de péridotite de porosité $\phi = 0,1$. Le fluide traverse la boîte avec un débit massique Q_b et la température T_b de la boîte est supposée constante et homogène. Le fluide restant dans le canal est supposé être à la température de sortie T_s et ne transporter aucun hydrogène. À la confluence de l'exutoire de la boîte et du canal, les deux fluides se mélangent et on définit le taux de mélange τ :

$$\tau = \frac{Q_b}{Q_s} \quad (4.10)$$

Lors de son passage dans la boîte, le fluide intervient dans la réaction de serpentinisation de la péridotite et se charge en hydrogène. Notons $[H_2]_b$ la concentration de l'hydrogène dans la boîte au temps t, et $[H_2]_s$ la concentration au niveau des événements du champ hydrothermal. Ces deux concentrations sont liées par la relation :

$$[H_2]_s = [H_2]_b \tau \quad (4.11)$$

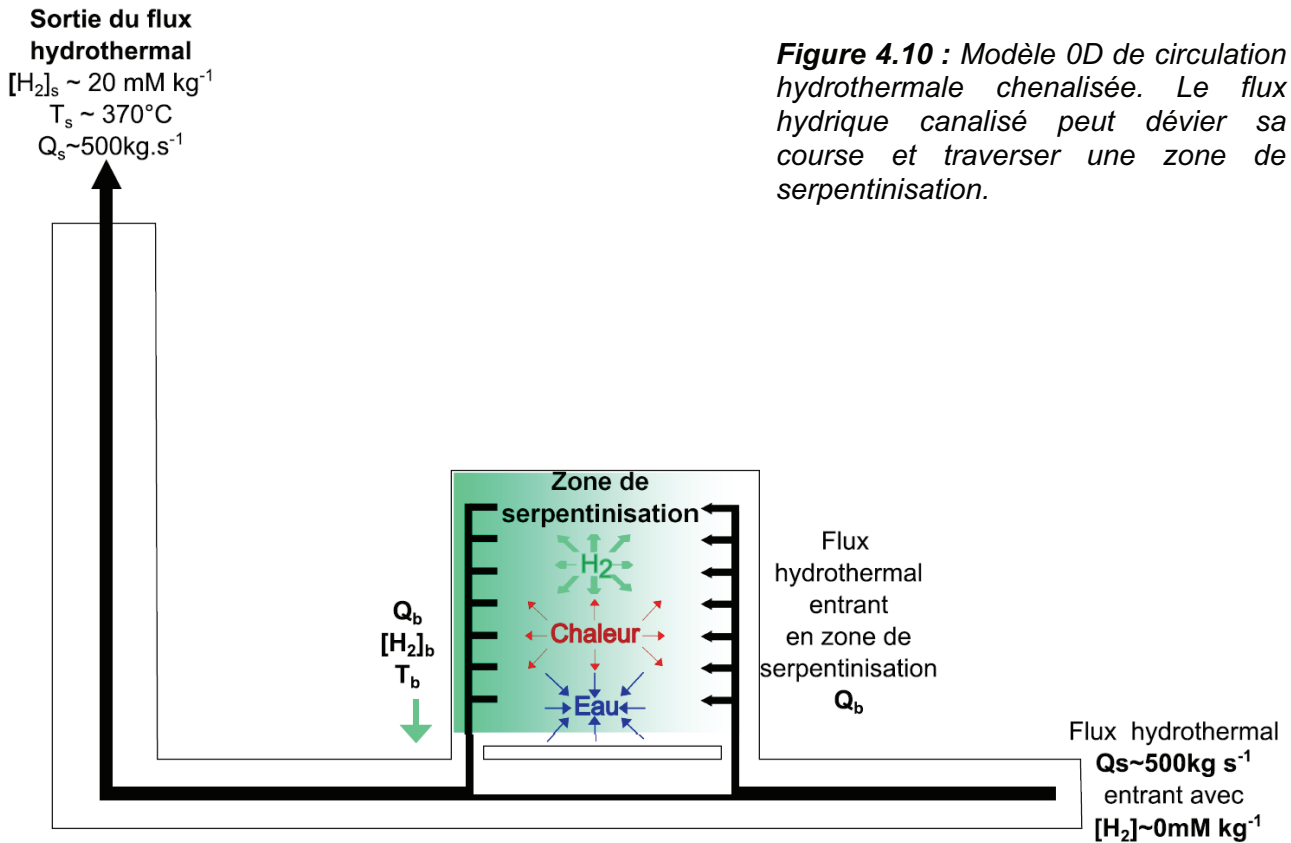


Figure 4.10 : Modèle 0D de circulation hydrothermale canalisée. Le flux hydrique canalisé peut dévier sa course et traverser une zone de serpentinisation.

La détermination de la quantité d'hydrogène produit pendant un instant Δt se fait selon le modèle décrit précédemment (cf. § 4.3.2). On rappelle :

- Au temps t , pendant un instant Δt , dans l'ensemble de la boîte contenant les péridotites et pour une température donnée de serpentinisation T_b , on impose à la réaction de serpentinisation de répondre à la cinétique définie par le formalisme d'Emmanuel et Berkowitz (2006) (courbe en cloche symétrique). On détermine ainsi la quantité de roche ayant réagi pendant Δt , et on détermine le taux de réaction R (kg s^{-1}).
- Connaissant le débit de fluide traversant la boîte et sa température T_b , en admettant que le couple de paramètres $(T, W/R)$ conditionne entièrement la masse d'hydrogène produit par quantité de roche consommée, la concentration d'hydrogène dans le fluide contenu dans la boîte est déduite au temps t , à partir des abaques présentées au paragraphe 4.3.1.

Les températures de serpentinisation étudiées sont :

- 350°C , valeur proche de la limite cinétique et thermodynamique d'efficacité de la production d'hydrogène (375°C),
- 330°C , valeur limite haute pour laquelle on observe le maximum de production d'hydrogène selon McCollom et Bach (2009),
- 320°C , limite basse du même pic ([McCollom et Bach, 2009], partie 4.3.1),
- 300°C , valeur correspondant à un optimum possible entre la cinétique et la thermodynamique de la réaction,

4. Modélisation géochimique et couplage des modèles thermo-hydraulique et géochimique

- 280°C, valeur correspondant au maximum de vitesse de réaction selon Martin et Fyfe (1970),
- 250°C, valeur proche de la valeur seuil en dessous de laquelle le modèle cinétique ne serait plus valable.

Détermination du taux de réaction R (kg s^{-1})

La concentration en hydrogène recherchée dans le fluide de sortie est celle de l'hydrogène total contenu dans les fluides de sortie du site de Rainbow. Dans la boîte, en fonction du taux de mélange, on détermine la concentration de l'hydrogène produit par serpentinisation pour, après mélange, obtenir la concentration en hydrogène de 20 mmol kg^{-1} (fig. 4.11). Pour chaque température de serpentinisation étudiée, à l'aide des abaques présentés au paragraphe 4.3.1, le rapport eau/roche correspondant est sélectionné (fig. 4.12). Pour le même taux de mélange, connaissant le débit traversant la boîte, on en déduit le taux de réaction, désigné par R (kg.s^{-1}) (fig. 4.13).

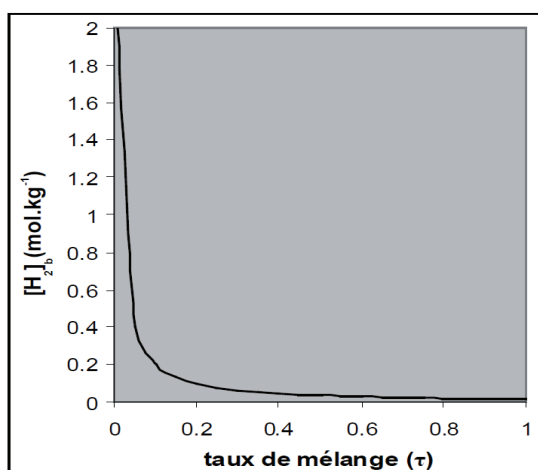
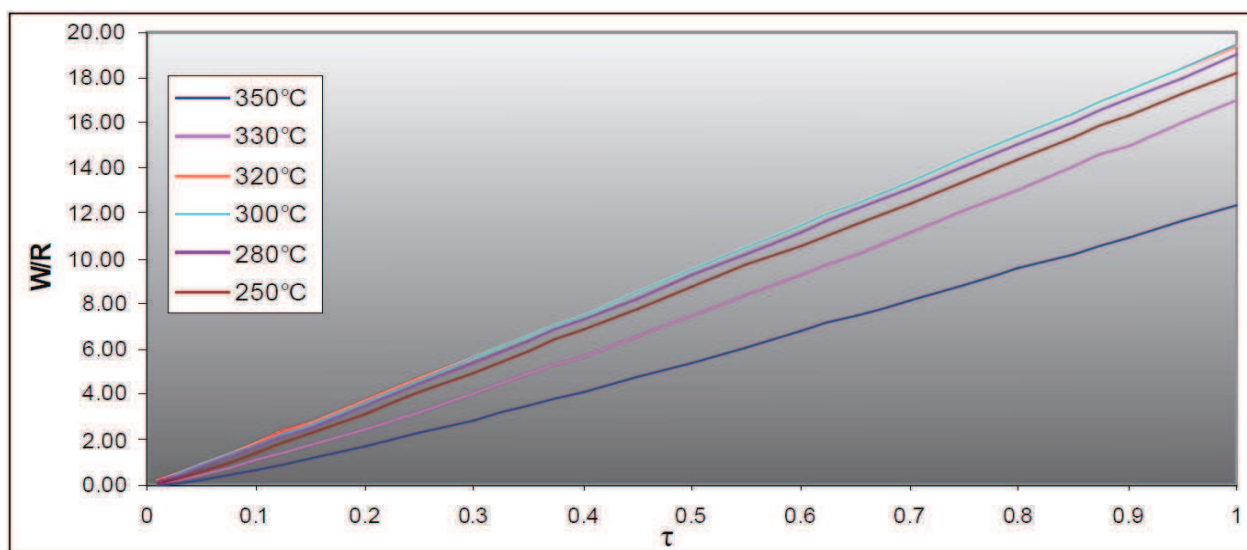


Figure 4.11 : Évolution de la concentration d'hydrogène dans la zone de serpentinisation nécessaire pour obtenir la concentration en hydrogène du fluide de sortie, en fonction du taux de mélange.

Figure 4.12 : (ci-dessous) Évolution du rapport eau/roche dans la zone de serpentinisation nécessaire pour obtenir la concentration en hydrogène du fluide de sortie, en fonction du taux de mélange, pour les six températures de serpentinisation étudiées : 250°C, 280°C, 300°C, 320°C, 330°C, et 350°C.



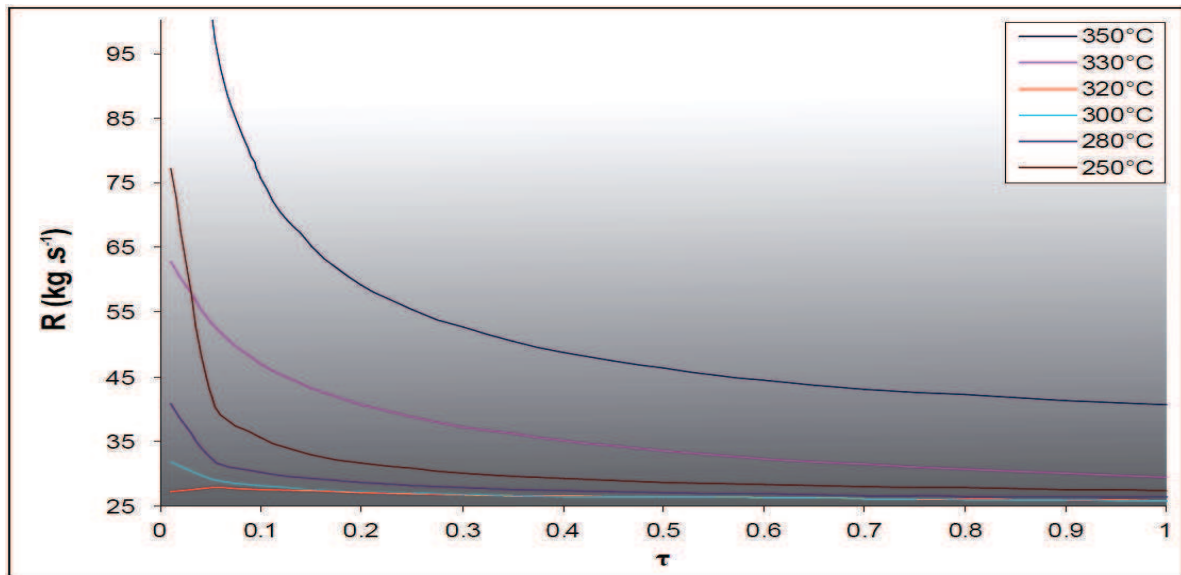


Figure 4.13 : Évolution en fonction du taux de mélange τ du taux de réaction R (kg s^{-1}) dans la zone de serpentinisation. R est calculé pour un débit de sortie Q_s de 500 kg s^{-1} et de façon à obtenir une concentration en hydrogène $[H_2]_s$ égale à 20 mmol kg^{-1} . Chacune des courbes correspond à une température de serpentinisation différente : $T=250^\circ\text{C}$, 280°C , 300°C , 320°C , 330°C , et 350°C .

Quelques remarques à propos de ces premiers résultats :

- Les rapports eau/roche sont tous inférieurs à 20 et évoluent quasi-linéairement en fonction du taux de mélange.
- Au-delà d'un taux de mélange d'environ 0,3, le taux de réaction n'évolue que très peu (1 à 8% de variation).

Le taux de mélange est un paramètre mal contraint. Cependant, l'un des enjeux majeurs de ce modèle est de démontrer que, même si seule une petite partie du flux traverse une zone de serpentinisation, ce flux chargé en hydrogène peut suffire à l'obtention des concentrations en hydrogène telles que celles mesurées sur le site de Rainbow. On se place donc, dans un premier temps, dans le cas d'un taux de dilution très bas : $\tau = 0,1$. Pour un tel taux, après mélange, des fluides, la température du fluide de sortie n'est que très peu modifiée, quelle que soit la température de serpentinisation. Deux cas de figure sont envisagés :

- Cas n°1 : la production d'hydrogène est constante tout au long de la durée de vie du site, durée estimée à environ 25 000 ans d'après Kuznetsov et al. (2006). Une telle production a été abordée par Marcaillou (2011).
- Cas n°2 : la production d'hydrogène décroît depuis la naissance du site et les paramètres cinétiques sont constants au cours du temps.

Enfin, les domaines de taux de mélange en fonction desquels R varie peu, lorsque τ s'approche de 1 (Figure 4.13), seront étudiés dans le cadre d'une production constante d'hydrogène (R constant au cours du temps). Cette situation est la moins contraignante. On définit donc un troisième cas d'étude :

- Cas n°3 : $\tau = 1$ et la production d'hydrogène est constante tout au long de la durée de vie du site.

4. Modélisation géochimique et couplage des modèles thermo-hydraulique et géochimique

Cas favorables, cas défavorables

L'obtention après mélange d'une concentration de 20 mmol kg⁻¹ est la contrainte principale de ce modèle. La masse de roche initiale permettant l'obtention de cette concentration est une contrainte supplémentaire importante. Ce paramètre sera discuté dans les trois cas d'études présentés dans les sous-paragraphes suivants. On parlera de cas « favorable » lorsque la situation étudiée conduit à minimiser la masse de roche initiale nécessaire pour obtenir des conditions de production d'hydrogène, c'est-à-dire lorsque l'intégrale dans le temps du taux de réaction R, taux qui correspond à la consommation instantanée de la roche, est minimisé.

Pour illustrer ce propos, reprenons l'expression de la concentration en hydrogène dans le fluide de serpentinisation après réaction à l'équilibre (cf. Éq. (4.4), §4.3.1):

$$[H_2] = a \left(\frac{W}{R} \right)^n.$$

D'après le modèle 0D de circulation hydrothermale chenalisée (cf. Fig. 4.11), on a $W = Q_b$ et $[H_2] = [H_2]_b$. Donc, en utilisant les relations (4.10) et (4.11), on obtient:

$$R = 10^{-\frac{1}{n} \log \frac{[H_2]_s}{\tau^{n+1} a Q_s^n}} \quad (4.12)$$

Comme les paramètres a et n vérifient $0 < a < 1$ et $-1 < n < 0$, la relation (4.12) montre que le taux de réaction R est strictement décroissant lorsque le taux de mélange τ augmente. Les deux situations évoquées précédemment (cas n°1 et cas n°2) pour lesquelles $\tau = 0,1$ peuvent être considérées comme des situations « défavorables » : elles maximisent la masse initiale de roche. Par contre, lorsque $\tau = 1$ (cas n°3), on est dans le cas d'une situation « favorable » qui minimise la masse initiale de roche.

Détermination de la masse de péridotite nécessaire pour assurer une production constante d'hydrogène, à faible valeur du taux de mélange (cas n°1 et n°2, $\tau = 0,1$) :

La concentration d'hydrogène dans le fluide sortant de la zone de serpentinisation est :

$$[H_2]_b = \frac{[H_2]_s}{\tau} = 0,2 \text{ mol kg}^{-1}. \quad (4.13)$$

Aux températures et aux pressions considérées dans cette étude, cette concentration est bien inférieure au seuil de saturation en hydrogène du fluide ainsi qu'aux concentrations de formation d'alliage métallique tel que l'awaruite (Ni₂Fe/Ni₃Fe) [Frost, 1985; McCollom et Bach, 2009]. On peut donc supposer qu'il y a conservation de la masse d'hydrogène dans le fluide jusqu'à sa sortie.

Aux températures de serpentinisation sélectionnées, le rapport eau/roche et le taux de réaction instantanée correspondant à la concentration d'hydrogène produit sont déterminés

4. Modélisation géochimique et couplage des modèles thermo-hydraulique et géochimique

d'après les résultats des calculs thermodynamiques présentés au paragraphe 4.3.1 (Figure 4.4).

On peut dès lors et en première approche estimer la quantité de roche nécessaire pour soutenir une production constante d'hydrogène sur 25 000 ans. On imagine trois cas de figure, suivant qu'il reste au bout de 25 000 ans, 50%, 30% ou 10% de péridotites non-altérées. Dans ce cas, la masse de roche nécessaire pour avoir une production constante est définie par la relation :

$$m_0 = \frac{R t_{vie}}{1 - \%m_0} \quad (4.14)$$

où R est le taux de réaction (kg s^{-1}), m_0 , la masse initiale de péridotites, $\%m_0$, le pourcentage de péridotites restant au bout de t_{vie} , temps de vie du site de Rainbow ($t_{vie} = 25\,000$ ans).

Les masses de roche et volumes déterminés pour chaque température de serpentinisation sont rassemblés dans le tableau 4.1.

T°C	350	330	320	300	280	250
R(kg s ⁻¹)	75	47	27,5	28	30	35,5
%roche à 25000 ans	W/R = 0,7	W/R = 1,0	W/R = 1,8	W/R = 1,8	W/R = 1,6	W/R = 1,4
50	<i>1,18 × 10¹⁴</i>	<i>7,416 × 10¹³</i>	<i>4,34 × 10¹³</i>	<i>4,42 × 10¹³</i>	<i>4,734 × 10¹³</i>	<i>5,60 × 10¹³</i>
30	<i>8,45 × 10¹³</i>	<i>5,30 × 10¹³</i>	<i>3,10 × 10¹³</i>	<i>3,16 × 10¹³</i>	<i>3,38 × 10¹³</i>	<i>4,00 × 10¹³</i>
10	<i>6,57 × 10¹³</i>	<i>4,12 × 10¹³</i>	<i>2,41 × 10¹³</i>	<i>2,45 × 10¹³</i>	<i>2,63 × 10¹³</i>	<i>3,11 × 10¹³</i>

Tableau 4.1 : Taux de réaction (R) et rapport eau/roche (W/R) permettant d'obtenir une concentration de 20 mmol kg⁻¹ d'hydrogène dans les fluides en sortie de Rainbow pour un taux de mélange égal à 0,1. Dans ce tableau, les masses initiales de péridotites (kg) nécessaires pour cette production constante apparaissent en italique.

Plusieurs remarques sont à formuler au sujet des valeurs des rapports eau/roche explorées dans ce modèle :

- Au vu des températures explorées, ces valeurs permettent de négliger la consommation d'eau due à l'hydratation des péridotites, cette consommation étant toujours inférieure à 10% (cf. paragraphe 4.3.1 – figure 4.4).
- Ces valeurs des rapports eau/roche correspondent à la gamme de valeurs explorées par Martin et Fyfe (1970) (W/R~0,4) et Marcaillou et al., (2011) (W/R=1,5), pour lesquelles une cinétique de réaction d'ordre 1 semble applicable.

La masse de roche nécessaire pour assurer une production constante en hydrogène est donc de l'ordre de 24 à 120 Gt. Les volumes de péridotite correspondants vont de 8 à 40 km³. Les volumes les plus faibles, ~10 à 20 km³, sont en bon accord avec l'idée d'une circulation hydrothermale de faible dimension telle que celle modélisée dans la partie 3 de ce manuscrit. Les plus faibles volumes (~10 km³) sont, de plus, en accord avec les dimensions du massif péridotitique susceptible d'être serpentinisé, selon Marcaillou (2011). En effet, dans son mémoire de thèse, grâce à un modèle d'avancée de front de serpentinisation, Clément Marcaillou estime que le volume de péridotite ayant été partiellement consommée lors des 10 000 dernières années et n'influençant plus que très peu la production d'hydrogène est d'environ 7,5 km³.

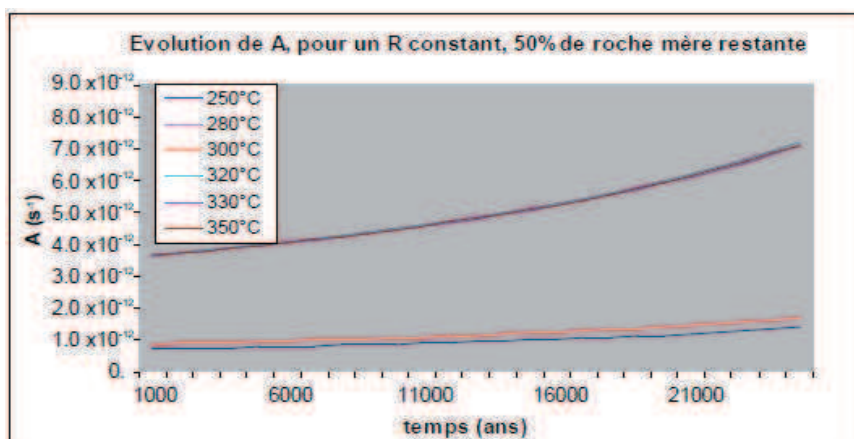
Les masses de roche initiale étant de dimension « réalistes », il semble donc tout à fait possible d'assurer une production constante d'hydrogène, pour une large gamme de températures, sur une période de plus de 25 000 ans, et pour un taux de mélange faible.

4. Modélisation géochimique et couplage des modèles thermo-hydraulique et géochimique

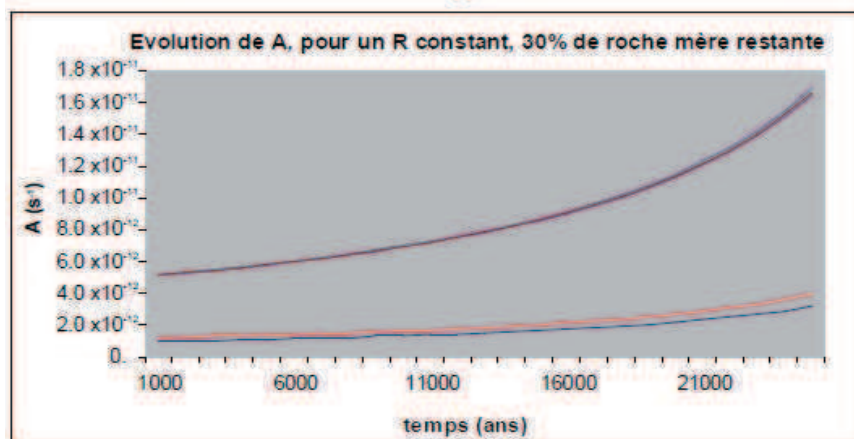
	T(°C)	350	330	320	300	280	250
%roche R(kg.s ⁻¹)		75	47	27,5	28	30	35,5
50		39,4	24,7	14,5	14,7	15,8	18,7
30		28,2	17,6	10,3	10,5	11,3	13,3
10		21,9	13,7	8,0	8,2	8,8	10,4

Tableau 4.2 : Taux de réaction (R) permettant d'obtenir une concentration de 20 mmol kg⁻¹ d'hydrogène dans les fluides en sortie de Rainbow, pour un taux de mélange égal à 0,1. Dans ce tableau, les masses initiales de péridotite (G_{tonne}) nécessaires pour cette production constante sont en italique.

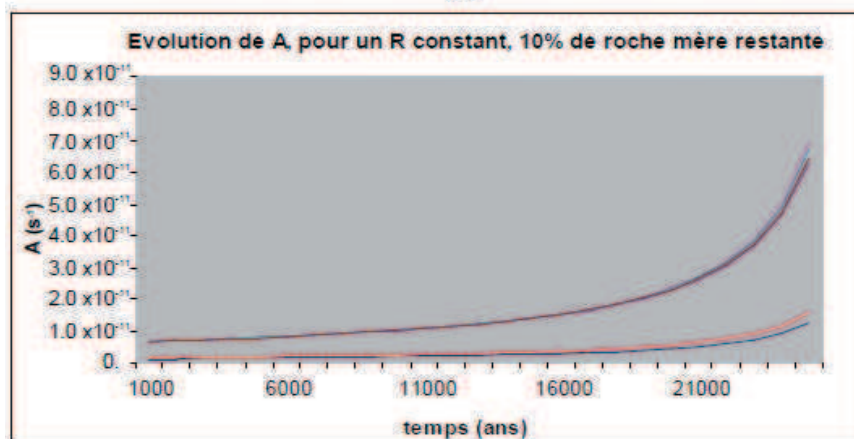
La constance du taux de réaction R impose une variation du paramètre A (cf. éq. 4.8, paragraphe 4.3.2) au cours du temps (figure 4.14).



(a)



(b)



(c)

Figure 4.14 : Évolution au cours du temps du paramètre A contenu dans la formulation du taux de réaction issue de l'étude de Martin et Fyfe (1970), pour un taux de réaction R constant et permettant de conduire à un pourcentage de masse restante de roche initiale de (a) 50%, (b) 30%, et (c) 10%, au bout de 25 000 ans de production d'hydrogène.

4. Modélisation géochimique et couplage des modèles thermo-hydraulique et géochimique

Cette variation va dans le sens de l'augmentation de A , et pourrait avoir pour origine l'avancée du front de serpentinisation au sein même des blocs rocheux [Rudge *et al.*, 2010; Marcaillou, 2011]. A priori, si A est considéré comme un paramètre local, prenant en compte la surface de contact des grains avec l'eau au temps t par exemple, cette évolution de A ne coïncide pas avec les conclusions de Marcaillou (2011) qui suggère que c'est d'avantage l'extension de la zone de serpentinisation que la densification du réseau de fractures qui pourrait permettre une production d'hydrogène constante au sein du réseau hydrothermal de Rainbow. Cependant, le paramètre A de notre modèle est un paramètre global appliqué à l'ensemble de la zone de serpentinisation. Le modèle présenté ici ne tient pas compte des évolutions locales, micro- et macroscopiques, mais bien d'un comportement général de la zone entière de réaction. Ce paramètre A peut donc aussi bien représenter l'avancée d'un front de réaction au sein de la zone de réaction, que la densification d'un réseau de fractures, provoqué ou non par la serpentinisation elle-même. L'augmentation de ce paramètre A représente en fait tout phénomène mécanique qui, au sein de la zone de serpentinisation peut conduire à l'augmentation de la capacité de réaction de la roche, hormis la variation de température.

Les valeurs du paramètre A déterminées dans cette étude sont beaucoup plus faibles que la valeur de 10^{-6} s^{-1} correspondant aux expériences de Martin et Fyfe (1970) sur poudre synthétique. Elles s'étalent entre 10^{-12} et $7 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ et sont donc inférieures à la gamme de valeurs publiées par Emmanuel et Berkowitz (2006) ($10^{-11} \text{ s}^{-1} < A < 10^{-9} \text{ s}^{-1}$). Au bout de 25 000 ans, les valeurs du paramètre A auront rarement été multipliées par plus de 4. Il n'y a donc pas de changement d'ordre de grandeur qui aurait pu être nécessaire pour maintenir la production d'hydrogène.

Détermination de la masse de péridotite assurant la constance des paramètres cinétiques, à faible valeur du taux de mélange ($\tau = 0,1$)

Considérons le paramètre A constant. On cherche alors à déterminer sa valeur de façon à ce qu'au bout de 25 000 ans de production, la concentration d'hydrogène des fluides de sortie du site de Rainbow soit égale à 20 mmol kg^{-1} . Cette approche nécessite la détermination simultanée de la masse de roche initiale m_0 nécessaire et du paramètre A correspondant. Elle est possible car le taux de réaction R admet un maximum en fonction de A . Les valeurs de A , m_0 et du volume de roche correspondant sont reportées dans le tableau 4.3. L'évolution du taux de réaction, du rapport eau/roche et de la concentration d'hydrogène au cours du temps sont décrites par les figures 4.15a et 4.15b.

T (°C)	350	330	320	300	280	250
m_0 (kg)	$1,61 \times 10^{14}$	$1,01 \times 10^{14}$	$5,93 \times 10^{13}$	$6,05 \times 10^{13}$	$6,48 \times 10^{13}$	$7,62 \times 10^{13}$
Volume (km^3)	53,6	33,6	19,7	20,1	21,6	25,4
A (s^{-1})	$7,07 \times 10^{-12}$	$3,35 \times 10^{-12}$	$2,50 \times 10^{-12}$	$1,60 \times 10^{-12}$	$1,32 \times 10^{-12}$	$1,28 \times 10^{-12}$

Tableau 4.3 : Valeurs du paramètre A (s^{-1}) constant dans le temps, de la masse de roche initiale m_0 (kg) et du volume (km^3) correspondant permettant d'obtenir une concentration de 20 mmol kg^{-1} d'hydrogène en sortie des fluides de Rainbow pour un taux de mélange égal à 0,1.

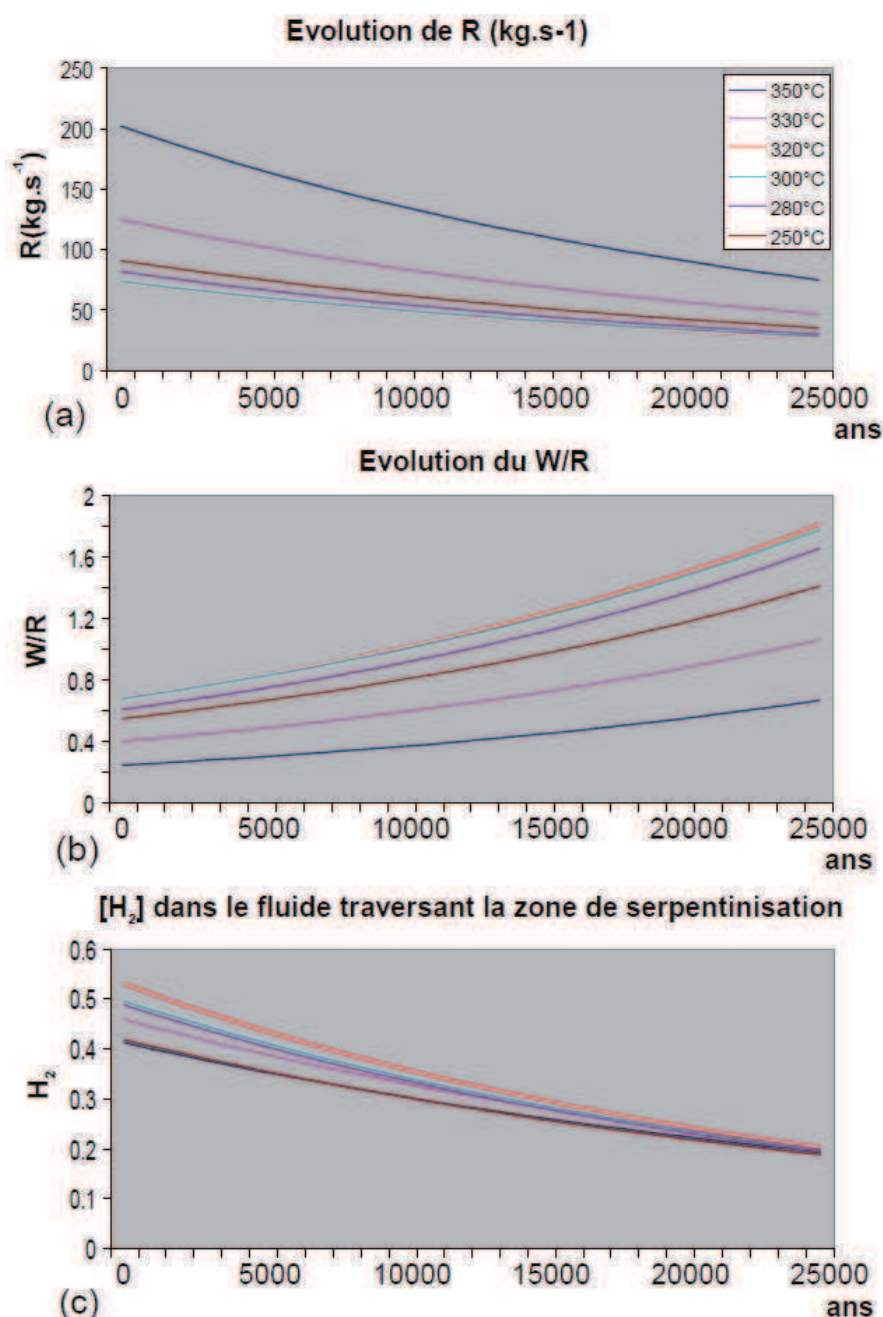


Figure 4.15 : Évolution au cours du temps (a) du taux de réaction R (kg s⁻¹), (b) du rapport eau/roche W/R et (c) de la concentration en hydrogène du fluide sortant de la zone de serpentinisation.

Cette configuration constitue le cas le plus « défavorable » étudié dans ce manuscrit. Les masses de roches initiales nécessaires sont de l'ordre de 20 à 53 km³. Ces fortes valeurs restent réalistes comparées aux dimensions de la circulation hydrothermale du site de Rainbow. Elles sont à mettre en relation avec les forts taux de réactions initiaux : ceux-ci conduisent à une forte consommation de la roche dans les premiers temps de vie du site. Ces forts taux de réactions conduisent à des concentrations en hydrogène dépassant les valeurs-seuil au-delà desquelles les conditions d'oxydo-réduction peuvent conduire à la formation d'alliage métallique. Si l'on reprend la valeur seuil de 400 mmol kg⁻¹ [McCollom et Bach, 2009], le site émettait à sa formation des fluides de concentration en hydrogène constante et de l'ordre de 40 mmol kg⁻¹. Cette concentration est une fois et demie supérieure à celle mesurée dans les fluides du site actif Ashadze II (~27 mmol kg⁻¹) récemment découvert [Charlou et al., 2010] et paraît donc envisageable. Les valeurs des rapports eau/roche sont comprises entre 0,25 et 1,8.

4. Modélisation géochimique et couplage des modèles thermo-hydraulique et géochimique

Détermination de la masse de péridotite nécessaire pour assurer une production constante d'hydrogène, à forte valeur du taux de mélange ($\tau = 1$)

En gardant l'hypothèse d'une production continue au cours des 25 000 ans de vie du site de Rainbow, un taux de mélange maximal et égal à 1 minimise la quantité initiale de roche nécessaire pour assurer la production d'hydrogène. De plus, on ne considère ici que le cas d'une production constante. Suivant qu'il reste au bout de 25 000 ans, 50%, 30% ou 10% de péridotites non-altérées, les masses de roche et les volumes correspondants sont déterminés pour chaque température de serpentinisation. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.4.

T(°C)	350	330	320	300	280	250
R(kg.s ⁻¹)	40,6	29,5	25,8	25,8	26,3	27,5
%roche	W/R = 12,3	W/R = 17,0	W/R = 19,4	W/R = 19,4	W/R = 19,0	W/R = 18,2
50	<i>6,41×10¹³</i>	<i>4,65×10¹³</i>	<i>4,07×10¹³</i>	<i>4,07×10¹³</i>	<i>4,16×10¹³</i>	<i>4,34×10¹³</i>
30	<i>4,58×10¹³</i>	<i>3,32×10¹³</i>	<i>2,91×10¹³</i>	<i>2,91×10¹³</i>	<i>2,97×10¹³</i>	<i>3,10×10¹³</i>
10	<i>3,56×10¹³</i>	<i>2,58×10¹³</i>	<i>2,26×10¹³</i>	<i>2,26×10¹³</i>	<i>2,31×10¹³</i>	<i>2,41×10¹³</i>

Tableau 4.4 : Taux de réaction (R) et rapport eau/roche (W/R) permettant d'obtenir une concentration de 20 mmol kg⁻¹ d'hydrogène en sortie des fluides de Rainbow pour un taux de mélange égal à 1. Les masses initiales de péridotites (kg) nécessaires à cette production constante sont inscrites en italique.

T(°C)	350	330	320	300	280	250
R(kg.s ⁻¹)	40,6	29,5	25,8	25,8	26,3	27,5
%roche	W/R = 12,3	W/R = 17,0	W/R = 19,4	W/R = 19,4	W/R = 19,0	W/R = 18,2
50	<i>21,3</i>	<i>15,5</i>	<i>13,6</i>	<i>13,6</i>	<i>13,8</i>	<i>14,5</i>
30	<i>15,2</i>	<i>11,1</i>	<i>9,7</i>	<i>9,7</i>	<i>9,9</i>	<i>10,3</i>
10	<i>11,9</i>	<i>8,6</i>	<i>7,5</i>	<i>7,5</i>	<i>7,7</i>	<i>8,0</i>

Tableau 4.5 : Taux de réaction (R) permettant d'obtenir une concentration de 20 mmol kg⁻¹ d'hydrogène en sortie des fluides de Rainbow pour un taux de mélange égal à 1. Les volumes initiaux de péridotites (km³) nécessaires à cette production constante sont inscrits en italique.

En comparant les tableaux 4.2 et 4.5, on constate que la valeur du taux de réaction R est plus faible dans le cas où le taux de mélange est le plus élevé. Ceci est particulièrement vérifié lorsque la température vaut 350°C. Pour des valeurs de températures plus faibles (250°C ≤ T ≤ 320°C), R est sensiblement constant. Les masses et volumes de roches initiales sont donc légèrement plus faibles dans le cas d'un taux de mélange égal à 1 mais restent tout de même du même ordre de grandeur et sont donc en accord avec le volume de roche déterminé par Marcaillou (2011). Les ordres de grandeurs et évolution du paramètre A sont identiques et il n'est donc pas nécessaire d'en présenter à nouveau les caractéristiques.

Discussion

Ce premier modèle de boîte a permis la détermination de la masse nécessaire pour soutenir une production continue depuis l'activation du site de Rainbow, il y a 25 000 ans. Les trois cas présentés forment des cas limites vis-à-vis du paramètre le plus mal contraint du modèle : le taux de mélange des fluides. Cependant, ayant balayé une large gamme de taux de mélange, il ressort que les valeurs de la masse nécessaire pour une production continue sont comprises entre 20 et 160 Gtonnes. Les volumes de roche correspondants sont de l'ordre de 7 à 53 km³. Reprenant les dimensions de la zone de serpentinitisation estimées par Marcaillou (2011), si l'on considère cette zone comme étant cylindrique et axée sur le site d'émission des fluides, la zone de serpentinitisation située à 1 km de profondeur et d'une épaisseur de 600 mètres devrait avoir un rayon compris entre 2000 et 5500 mètres. Ces dimensions correspondent aux dimensions prises lors des simulations thermo-hydrauliques présentées dans la partie 3 de ce manuscrit. Il est intéressant de constater qu'elles correspondent donc à la fois aux exigences du modèle thermo-hydraulique, à celles du modèle géochimique et aux données de terrain.

On peut ajouter qu'il est fort probable que la production d'hydrogène n'ait pas été continue. L'étude isotopique de Kuznetsov et al. (2006) suggère qu'il y a eu une première période d'activation il y a environ 23 000 ans, puis deux périodes de réactivation il y a 3200 ans et 2000 ans. En conséquence, si ces périodes de réactivation correspondent à une activation de la production d'hydrogène, le volume de péridotite consommée est probablement inférieur à celui déterminé via notre modèle 0D.

Le fait que, même avec un taux de mélange très faible, une production sur l'ensemble du temps de vie du site soit possible, apporte un élément de plus en faveur de l'intervention prépondérante de la serpentinitisation dans l'obtention des concentrations en hydrogène des fluides de sortie. Le modèle de Seyfried et al. (2011) n'en est toutefois pas rejeté. C'est bien la cohabitation de ces deux modèles qui semble être appuyée ici.

Finalement, on a donc obtenu une dimension du massif rocheux ainsi que les ordres de grandeur du paramètre A de la formulation cinétique d'Emmanuel et Berkowitz (2006). Ce modèle 0D a donc aussi permis la calibration du modèle de couplage géochimique – thermo-hydraulique tridimensionnel qui est présenté dans la partie 4.4. Ce modèle 0D montre de plus que les seuils de saturation de l'hydrogène vis-à-vis des conditions de formation d'alliage métallique ou de l'hydrogène gazeux sont très rarement dépassés et conforte le choix du modèle de transport monophasique et conservatif choisi.

4.4. Application au modèle thermo-hydrogéologique en géométrie axisymétrique

4.4.1. Principe de la modélisation

Le modèle 0D a permis de montrer que les concentrations en hydrogène des fluides de Rainbow pouvaient être obtenues dans différentes configurations, représentées par différents taux de mélanges, même faibles. Ce résultat est en accord avec une possible cohabitation des réactions de serpentinisation et d'altération de gabbros le long de l'écoulement hydrothermal [Seyfried Jr et al., 2011]. Pour assurer une production suffisante d'hydrogène, le paramètre A de la formulation cinétique d'Emmanuel et Berkowitz (2006) (Éq. 4.8) doit prendre des valeurs comprises entre $5 \times 10^{-13} \text{ s}^{-1}$ et 10^{-11} s^{-1} , valeurs inférieures à celles estimées par Emmanuel et Berkowitz (2006). Ce modèle 0D a aussi permis de déterminer l'ordre de grandeur de la masse de roche nécessaire pour assurer une production d'hydrogène pendant au moins 25 000 ans.

Un modèle plus complexe, décrivant plus finement le champ de température et d'écoulement de la circulation hydrothermale du site, pourrait-il confirmer ces observations ? Le modèle présenté ci-après se veut une synthèse de l'ensemble des études thermo-hydrauliques et géochimiques réalisées dans ce manuscrit. Il est un premier chaînage entre le modèle thermo-hydraulique présenté dans la partie 3 et le modèle de production et de transport d'hydrogène présenté dans la partie 4 de ce manuscrit. Chaînage et non couplage parce que, pour des raisons de temps de calculs, il est nécessaire de découpler le calcul thermo-hydraulique du calcul géochimique. Les simulations se feront donc en deux étapes : on réalisera d'abord un calcul thermo-hydraulique, puis les champs permanents de températures et de vitesses ainsi obtenus seront utilisés pour le calcul du transport de l'hydrogène. Les rétroactions de la géochimie sur la thermo-hydraulique (évolution de la porosité, consommation de l'eau etc...) ne seront donc pas prises en compte.

Pour cette étude, deux configurations de champs hydrothermaux vont être utilisées : (i) l'une possédant un passage préférentiel, conformément aux conclusions de la partie 3, qu'on appellera « modèle canal », (ii) l'autre possédant un canal ainsi qu'une poche de recirculation d'un volume d'environ 50 km^3 , que l'on appellera « modèle canal + poche ». Bien que la description d'une poche de recirculation au sein du site hydrothermal modélisé paraisse être un choix conceptuel, on peut néanmoins concevoir que, dans le milieu naturel, cette poche ait pu se développer lors d'un événement sismique, ou à la suite de l'avancée d'un front de serpentinisation, ou d'un front de chaleur, deux phénomènes pouvant entraîner une augmentation de la perméabilité de la roche. Enfin, le cas d'un champ de perméabilité homogène n'est pas abordé ici, puisque nous n'avons pas réussi à reproduire à l'aide du modèle thermo-hydraulique, en configuration bidimensionnelle comme en configuration axisymétrique, les caractéristiques de la circulation hydrothermale du site de Rainbow (cf. paragraphes 3.6 et 3.7).

4.4.2. Présentation du modèle thermo-hydraulique et résultats

Les calculs sont effectués en configuration axisymétrique et utilisent le modèle thermo-hydraulique développé dans la partie 3. Les dimensions du modèle, la configuration des champs de perméabilité et les conditions aux limites sont présentées pour les deux modèles «canal» et «canal + poche» sur la figure 4.16. La longueur et la hauteur du domaine sont respectivement égales à 4500 m et à 1400 m. Dans le cas du modèle «canal + poche», la poche de recirculation, longue de 1000 m et haute de 600 m, est située à 1000 m de l'axe de symétrie. Cette poche possède une perméabilité identique à celle du canal ($k_c = 7 \times 10^{-13} \text{ m}^2$). Le maillage est identique à celui utilisé pour la simulation 3 de l'article 2 (cf. partie 3).

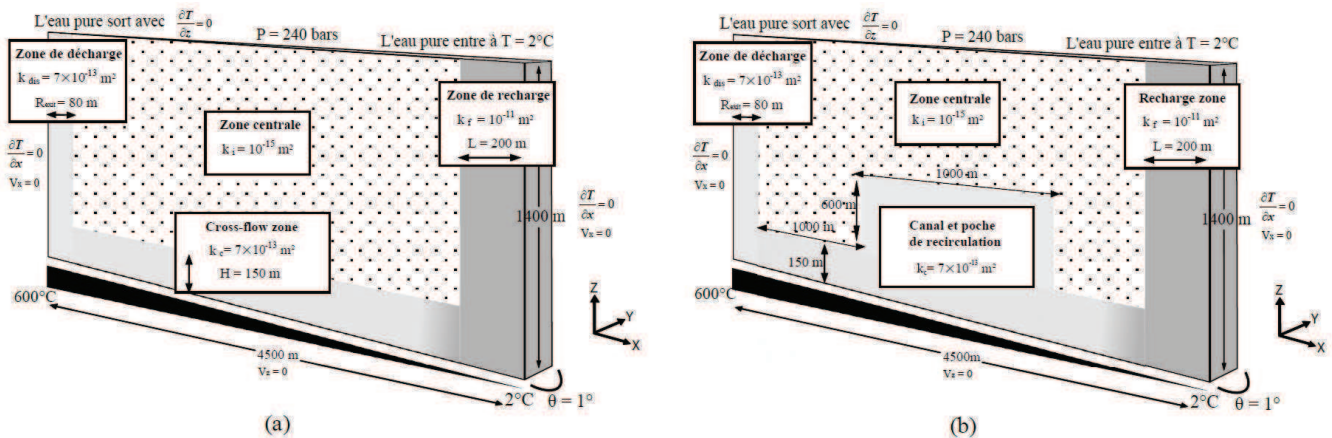
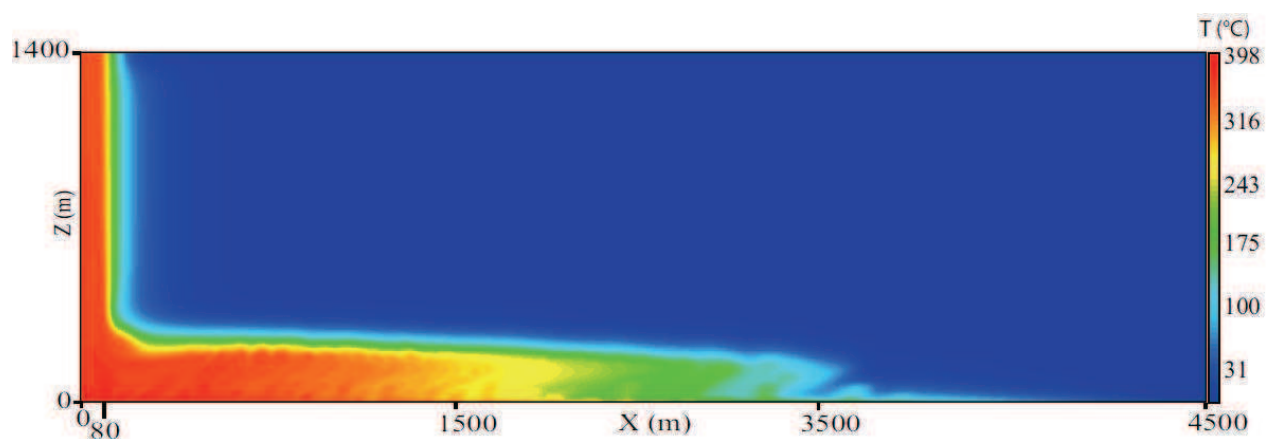


Figure 4.16 : Configurations des modèles thermo-hydrauliques (a) «canal» et (b) «canal + poche». L'angle θ est fixé à 1° .

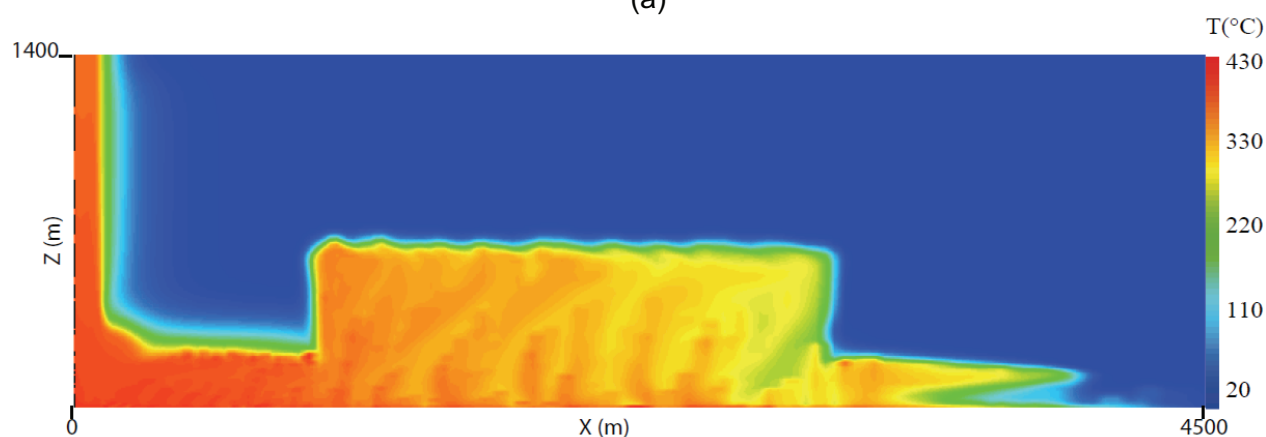
Les calculs sont effectués en séquentiel direct et, une fois la circulation hydrothermale établie, on sélectionne les champs de températures, de pressions et de vitesses satisfaisant aux contraintes établies à partir des mesures et estimations des caractéristiques de Rainbow (cf. parties 2 et 3). On considérera par la suite ces champs comme étant permanents.

La température maximale de sortie est de $362 \pm 7^\circ\text{C}$ dans le cas du modèle «canal» et de $366^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ dans le cas du modèle «canal + poche». La poche de recirculation du modèle «canal + poche» contient des fluides dont les températures varient entre 200 et 360°C . La masse totale des roches saturées en fluides aux températures comprises entre 200°C et 350°C est d'environ 9,4 Gt pour le modèle «canal» et 53 Gt pour le modèle «canal + poche». Le modèle «canal» semble donc en léger déficit de volume de roche disponible à la réaction, si l'on se réfère aux résultats du modèle 0D présenté dans le paragraphe 4.3.3.

Alors que les valeurs des normes de vitesses réelles dans les pores sont de l'ordre de 15 à 20 m j^{-1} dans la zone de décharge pour les modèles «canal» et «canal + poche», dans la poche du modèle «canal + poche», les normes de vitesses sont de l'ordre de seulement 1 m j^{-1} . Le temps de résidence moyen d'une molécule d'hydrogène est donc inférieur à quelques années dans la poche de recirculation. Le flux massique total du fluide en sortie du modèle thermo-hydraulique «canal» est égal à 460 kg s^{-1} , celui du modèle «canal + poche» vaut environ 580 kg s^{-1} .



(a)



(b)

Figure 4.17 : Champs de température obtenus après calcul pour (a) le modèle thermo-hydraulique «canal» et (b) le modèle thermo-hydraulique «canal + poche».

4.4.3. Présentation du modèle géochimique et résultats

On reprend le modèle de consommation de la roche présenté dans le paragraphe 4.3.2. En dessous des 500 premiers mètres de croûte qui ne contiennent qu'une roche entièrement serpentinisée, chaque maille du modèle thermo-hydraulique contient une masse d'harzburgite d'une masse volumique égale à 3335 kg m^{-3} et d'une porosité égale à 0,1 identique à celle utilisée pour les calculs thermo-hydrauliques.

Du fait de l'utilisation d'un chaînage, on ne prend pas en compte la consommation de l'eau lors de la serpentinisation - on verra par la suite que les rapports eau/roche étant dans la majorité des cas supérieurs à 2, cette simplification est valable -. Pour les mêmes raisons, la production de chaleur par la serpentinisation des roches et ses conséquences sur le champ de température ne sont pas prises en compte dans le modèle thermo-hydraulique. Cependant, nous avons développé un modèle afin d'estimer la différence de température ΔT (°C) dans chaque maille due à l'apport de chaleur issu de la réaction de serpentinisation. Ce modèle est basé sur le modèle d'Allen et al. (2004) dans lequel on considère un taux de réaction R de la roche ayant réagi avec un débit massique d'eau W pendant un instant Δt . Néanmoins, contrairement à Allen et Seyfried (2004), on considère ici que la chaleur produite est entièrement dissipée dans toute la roche contenue dans la

4. Modélisation géochimique et couplage des modèles thermo-hydraulique et géochimique

maille. Cette dernière hypothèse est cohérente avec l'hypothèse de l'équilibre thermique qui a été nécessaire à l'établissement du modèle thermo-hydraulique.

En conséquence, si Q_r (J kg^{-1}) est la chaleur délivrée par unité de masse de roche ayant réagi, et si ΔT est la différence de température dans la roche saturée en fluide avant et après réaction, on obtient la relation :

$$\Delta T = \frac{Q_r}{cp_f \frac{W}{R} + cp_r \frac{M}{R\Delta t}} \quad (4.15)$$

dans laquelle cp_f est la capacité thermique massique du fluide et cp_r , la capacité thermique massique de la roche et M la masse de roche dans le VER.

Le transport de l'hydrogène est simulé grâce au modèle décrit au paragraphe 4.2.4. Le coefficient de dispersion/diffusion est égal à $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. On suppose que l'hydrogène est totalement dissous et conservé tout au long de son trajet.

Des simulations du transport d'hydrogène ont été réalisées pour différentes valeurs du paramètre A de la constante de réaction k_r du modèle d'Emmanuel et Berkowitz (2006). La figure 4.18 présente les évolutions temporelles de la concentration en hydrogène en sortie du système obtenues pour ces différentes valeurs de A , et pour les deux modèles thermo-hydrauliques «canal» et «canal + poche».

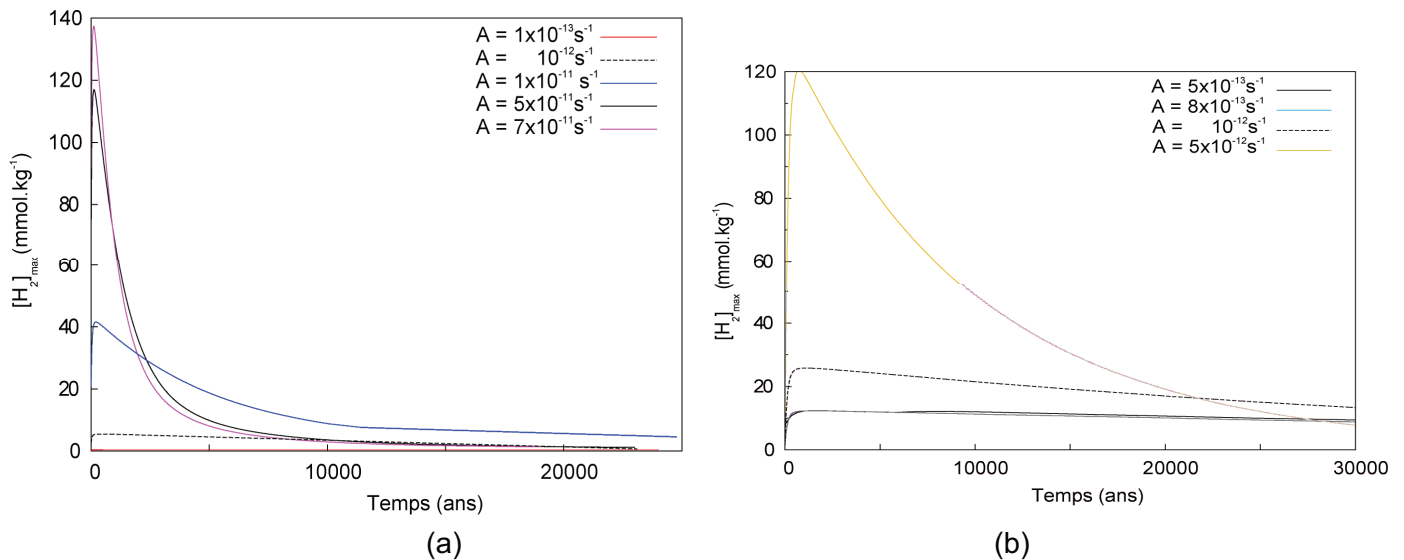


Figure 4.18 : Évolution temporelle de la concentration maximale d'hydrogène en sortie du flux focalisé (le plus chaud) pour (a) le modèle thermo-hydraulique «canal» et (b) le modèle thermo-hydraulique «canal + poche».

On constate que dans le cas du modèle «canal» la concentration en hydrogène des fluides de sortie, même si elle atteint dans les premiers millénaires de production une concentration bien supérieure aux 20 mmol kg^{-1} mesurées *in situ*, n'est plus que de quelques millimoles par

4. Modélisation géochimique et couplage des modèles thermo-hydraulique et géochimique

kilogramme au bout d'une dizaine de milliers d'années, et ce quelle que soit la valeur du paramètre A (figure 4.18(a)). La cause de ces faibles concentrations est évidente : la masse de roche exposée à des températures comprises entre 200°C et 350°C dans le canal est insuffisante pour maintenir la production sur une période de temps longue. Par contre, dans le modèle «canal + poche», la poche contient une masse initiale de roche d'environ 45 Gt exposée à des températures variant de 200°C à 350°C. Par conséquent, on obtient en sortie du système des concentrations en hydrogène plus importantes sur une longue période de temps. Par exemple, pour une valeur du paramètre A égale à 10^{-12} s^{-1} , la concentration en hydrogène est assez stable dans le temps et égale à 20-25 mmol kg⁻¹ pendant au moins 25 000 ans. Cette valeur de A est tout à fait en accord avec les estimations du modèle 0D. Le tableau 4.6 présente les ordres de grandeur des taux globaux de réaction de la roche et de production d'hydrogène (mol an⁻¹) pour les différents modèles, «canal» et «canal + poche», et pour différentes valeurs de A. Ces valeurs sont proches de la masse d'hydrogène évacuée par le flux focalisé du site de Rainbow.

Modèles	A (s ⁻¹)	t = 3000 ans	t = 10 000 ans	t = 25 000 ans
P	10 ⁻¹³	0,9 (0,3)	0,98 (0,3)	0,8 (0,3)
	10 ⁻¹²	7,6 (2,3)	6,5 (2,1)	4,6 (1,5)
	10 ⁻¹¹	41 (11,8)	13,4 (3,9)	10,0 (3,2)
R	5×10 ⁻¹³	18,0 (6,0)	16,0 (5,5)	14,1 (4,5)
	10 ⁻¹²	35,1 (12,3)	30,1 (10,5)	22,0 (7,3)
	5×10 ⁻¹²	134,7(46,9)	66,0 (23,3)	19,9 (5,1)

Tableau 4.6 : Taux de réaction global (kg s⁻¹) et taux de production d'hydrogène (mol s⁻¹) (valeurs entre parenthèses) pour différentes valeurs de A et pour les deux modèles «canal» et «canal + poche». L'ensemble du site modélisé est considéré comme étant parfaitement cylindrique.

Le modèle «canal + poche», lorsque $A=10^{-12} \text{ s}^{-1}$, qui simule une production constante d'hydrogène à des concentrations d'environ 20 – 25 mmol kg⁻¹ de fluide, présente des taux globaux de réaction de l'ordre de grandeur de ceux estimés par le modèle 0D (cf. partie 4.3.3). Les temps de résidence de l'hydrogène sont faibles, comme le montre la correspondance des pics de taux de production d'hydrogène à un temps donné (tableau 4.6), du débit de chacune des circulations simulées, et des pics de concentrations calculées aux mêmes temps et présentées dans la figure 4.18 (surtout pour les valeurs élevées du paramètre A qui présentent des pics de production en début de calcul).

L'observation des champs de concentrations en hydrogène (figures 4.19 I.a et I.b) montrent que de fortes concentrations peuvent être atteintes en dehors des zones principales de production. Ces zones de fortes concentrations correspondent à des zones de très faibles vitesses, au moins 100 fois inférieures aux vitesses rencontrées dans le canal (figures 4.19 II.b). La figure 4.20 présente le champ de taux de production d'hydrogène (mmol s⁻¹) à t = 3000 ans. Dans le cas du modèle «canal», la zone de forte concentration est proche de la base de la zone de décharge et est issue de la diffusion de l'hydrogène produit à l'interface entre le canal et la zone de faible perméabilité (figures 4.19 I.a et 4.20 a). Dans le cas du modèle «canal + poche», les fortes concentrations sont issues de la diffusion de l'hydrogène produit dans la poche de recirculation (figures 4.19 I.b et 4.20 b).

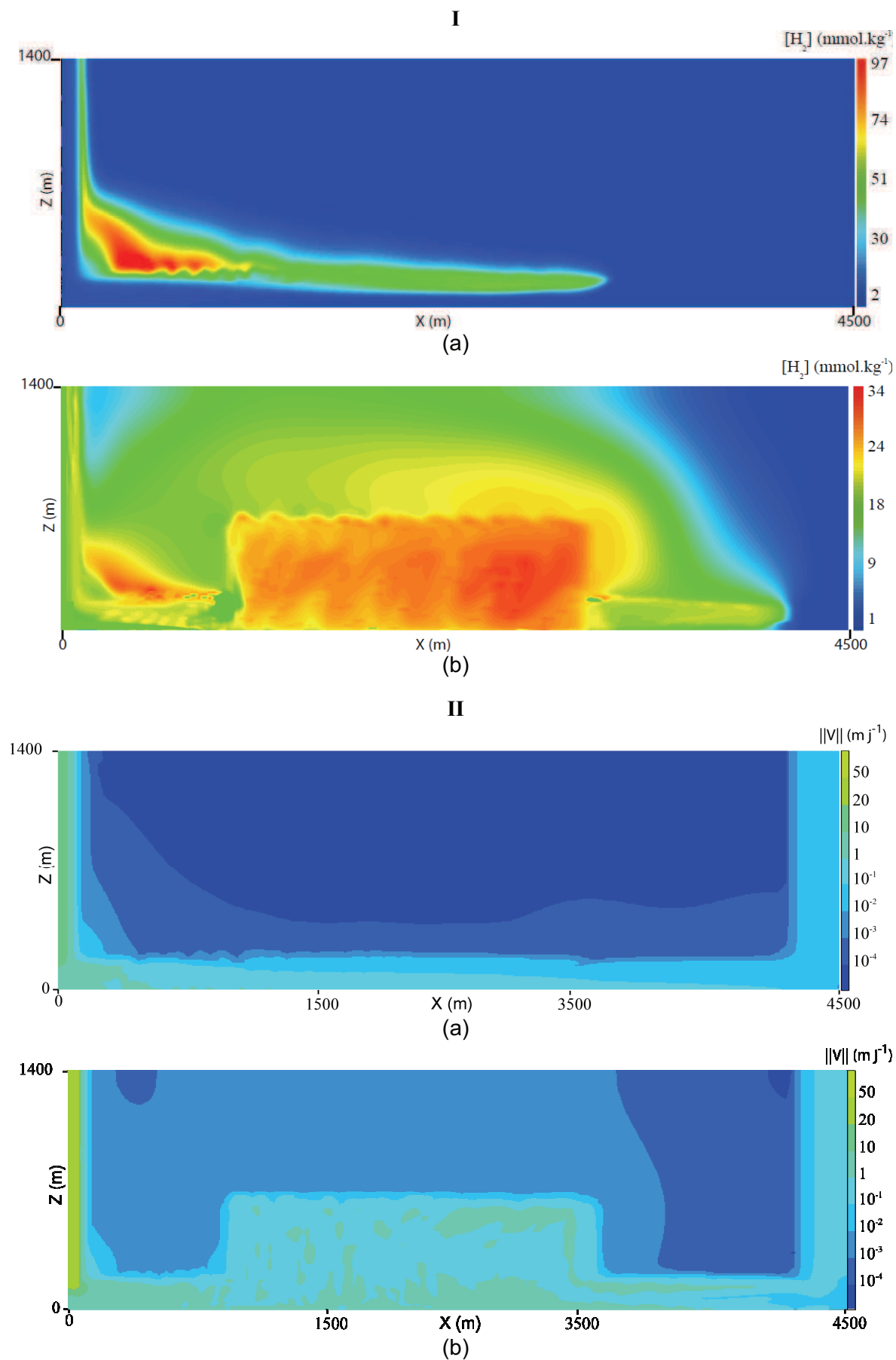


Figure 4.19 : Champs (I) de concentration en hydrogène $[H_2]$, à $t = 3000$ ans, obtenus pour $A = 10^{-12} \text{ s}^{-1}$, et champs (II) de vitesses réelles du fluide hydrothermal transportant l'hydrogène, pour (a) le modèle «canal» et (b) le modèle «canal + poche».

4. Modélisation géochimique et couplage des modèles thermo-hydraulique et géochimique

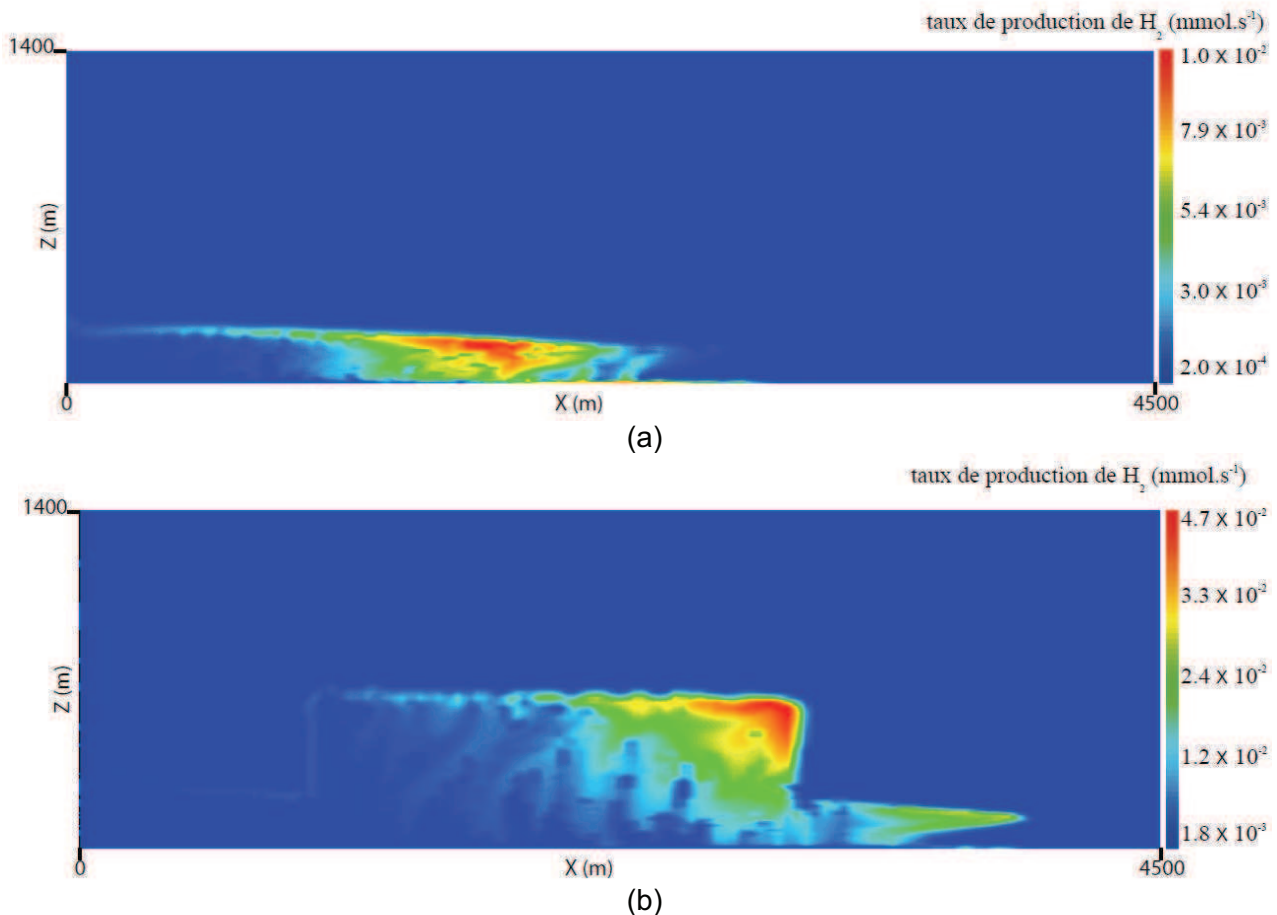


Figure 4.20 : Champs de taux de production d'hydrogène (mmol.s^{-1}), à $t=3000$ ans, obtenus pour $A=10^{-12} \text{ s}^{-1}$, avec (a) le modèle «canal» et (b) le modèle «canal + poche». Ces taux de production sont calculés pour un angle $\theta=1^\circ$, d'où leurs valeurs apparemment faibles présentées en légende.

Ces zones de fortes concentrations sont pourtant sans conséquence majeure sur les caractéristiques de sortie du fluide : 90 % du flux d'hydrogène est émis au niveau de la zone de décharge à fort débit quel que soit le modèle, «canal» ou «canal + poche» (Figure 4.21), les 10% restants étant émis à moins de 200 mètres de l'axe de symétrie du modèle.

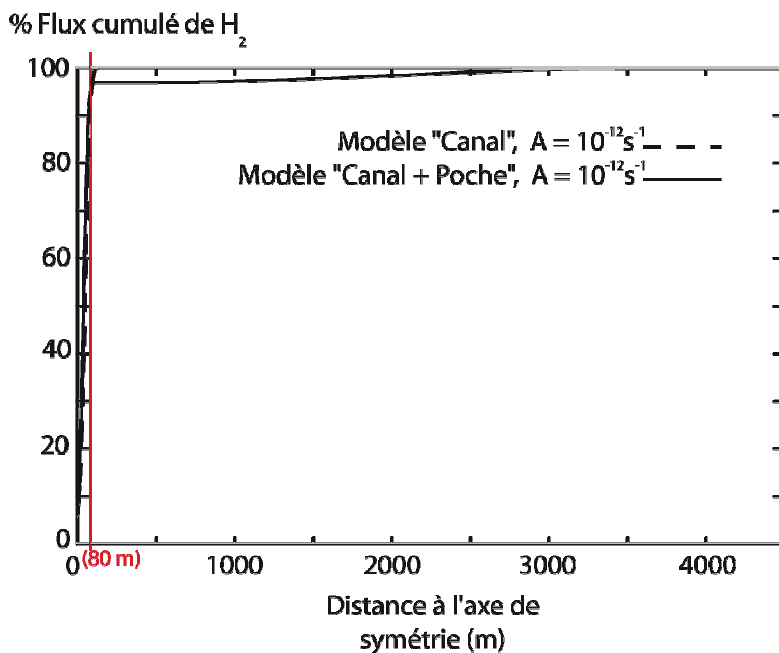


Figure 4. 21 : Flux massique d'hydrogène en sortie du domaine en fonction de x (m), la distance à l'axe de symétrie du modèle, à $t=10\,000$ ans et avec $A=10^{-12} \text{ s}^{-1}$, pour le modèle «canal» (en pointillés) et «canal + poche» (ligne continue). La ligne verticale rouge délimite le rayon du canal de sortie (80 m). On constate que pour les deux modèles, plus de 90% du flux d'hydrogène est contenu dans le flux focalisé de la zone de décharge. Ces profils sont stables dans le temps.

4. Modélisation géochimique et couplage des modèles thermo-hydraulique et géochimique

Le temps de résidence de cet hydrogène des zones de faibles perméabilités dépasse amplement le millier d'années. Il est difficile d'imaginer que cet hydrogène puisse avoir un si grand temps de vie.

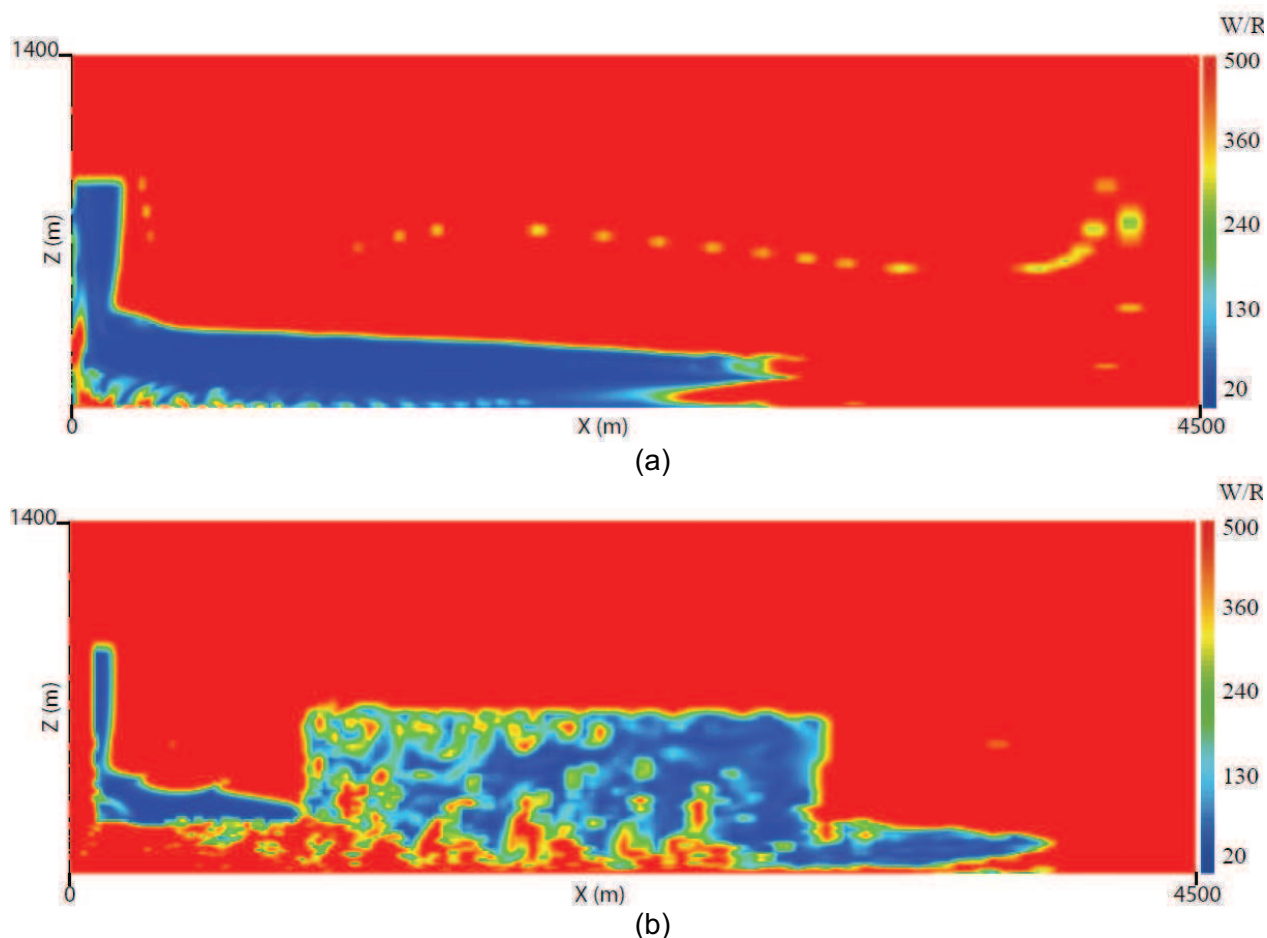


Figure 4.22 : Champs de rapports eau/roche (W/R), à $t=3000$ ans, obtenus pour $A=10^{-12} \text{ s}^{-1}$, avec (a) le modèle «canal» et (b) le modèle «canal + poche».

Les figures 4.22 (a) et (b) montrent que les rapports eau/roche simulés sont supérieurs à 2 dans tout le domaine et quel que soit le modèle utilisé. De même, le modèle de production de chaleur montre que les différences de température ΔT dans chaque maille sont extrêmement faibles (Figure 4.23). Ces résultats sont très différents de ceux de Allen et Seyfried (2004) qui fournissent des valeurs de ΔT comprises entre 1 et 40°C pour des rapports eau/roche compris entre 1 et 20. Ceci est dû à l'hypothèse de l'équilibre thermique.

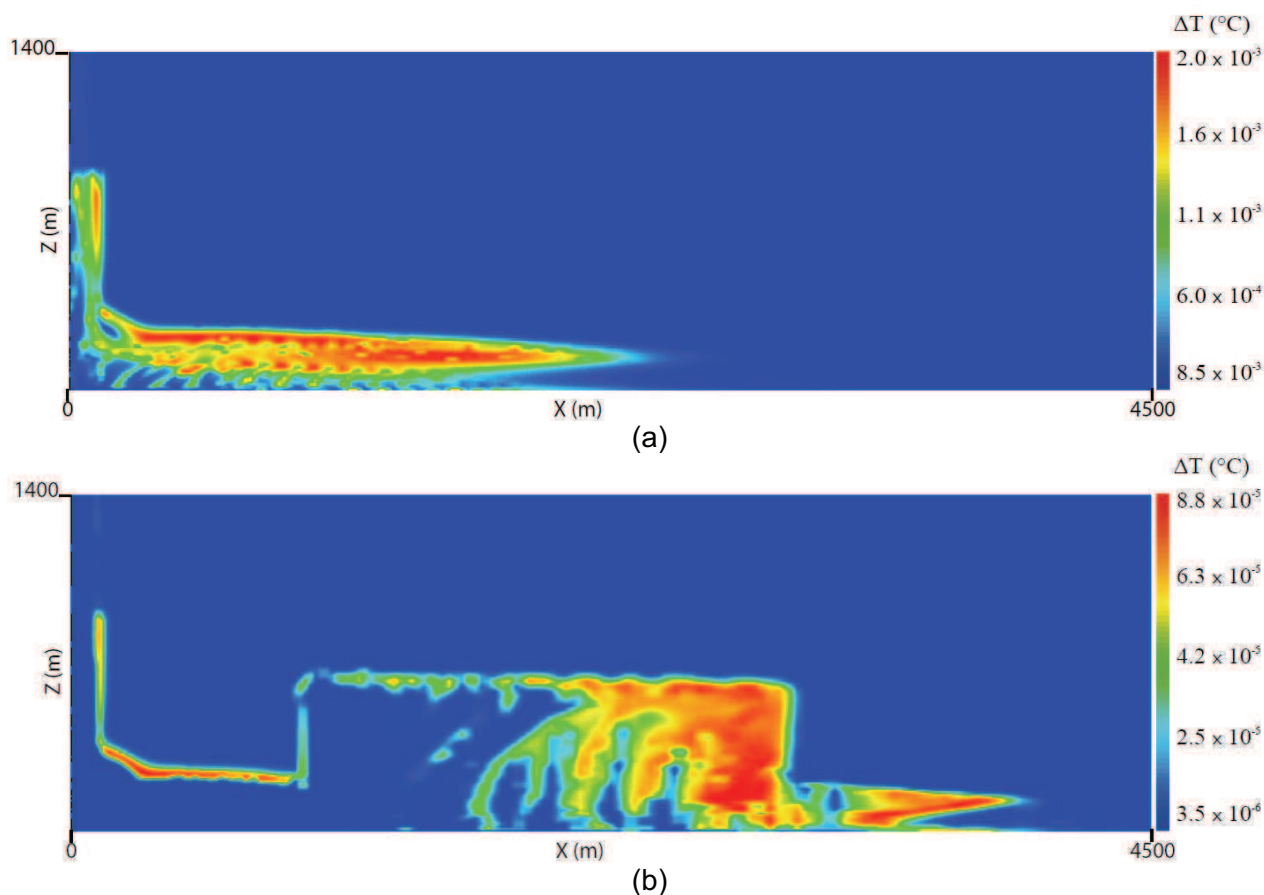


Figure 4.23 : Champs de différence de température ΔT (Éq. 4.15) liée à la production de chaleur par serpentinisation, calculée pendant un pas de temps Δt d'environ 100 ans, à $t=3000$ ans, obtenus pour $A=10^{-12} \text{ s}^{-1}$, avec (a) le modèle «canal» et (b) le modèle «canal + poche».

L'augmentation de température due à la serpentinisation semble donc tout à fait négligeable.

4.4.4. Conclusion

Le modèle axisymétrique est en parfaite cohérence avec le modèle 0D et permet de conclure à la robustesse du modèle 0D. La valeur des paramètres cinétiques, les masses de roche nécessaires, tout semble concorder. De plus, dans le cas précis du site de Rainbow, les caractéristiques hydrauliques du site permettent de valider notre approche par chaînage (et non couplage) du modèle thermo-hydraulique avec le modèle géochimique. Ce travail fournit donc une première modélisation axisymétrique synthétisant les critères représentés par l'ensemble des données disponibles sur le site de Rainbow et fournissant une description du régime de production d'hydrogène du site. Cette modélisation distribuée confirme les résultats obtenus lors de l'utilisation des modèles 0D tant pour l'estimation des valeurs du paramètres A que pour l'estimation de l'ordre de grandeur de la masse de roche nécessaire à une production continue d'hydrogène.

Les études de la circulation hydrothermale du site ayant conduit à préférer un modèle de circulation canalisée, 90 % de la masse d'hydrogène produite est évacuée via le flux focalisé à

haute température. Bien sûr, des fluides de fortes concentrations en hydrogène peuvent être émis aux alentours de la zone de décharge focalisée mais, plus diffus, ils ne représentent que quelques pourcents du flux total d'hydrogène. Estimer le flux total d'hydrogène à l'aide du flux hydraulique focalisé à haute température et de la concentration de ces fluides chauds semble donc être une approche justifiée.

Finalement, la production totale en hydrogène du site de Rainbow se situe entre $1,7 \times 10^8$ et $4,5 \times 10^8$ mol an⁻¹. Rapporté aux faibles dimensions de la zone principale d'écoulement (~10 km de diamètre), on obtient une production par kilomètre de dorsale de l'ordre de $1,7 \times 10^7$ mol an⁻¹ à $4,5 \times 10^7$ mol an⁻¹, des chiffres tout à fait comparables à ceux publiés précédemment [Cannat *et al.*, 2010; Charlou *et al.*, 2010].

4.5. Conclusions et discussions sur la géochimie

Lors de cette thèse, le modèle géochimique de production d'hydrogène a été développé en adéquation avec l'ensemble des travaux publiés qui nous sont connus à ce jour. Ce modèle est basé sur la réaction d'hydratation d'une harzburgite de composition représentative des roches ultrabasiques rencontrées sur les sites ultrabasiques de la dorsale médio-atlantique. Le modèle d'hydratation prend en compte la gestion des solutions solides, un impératif pour une description correcte de la quantité de fer disponible à l'oxydation et donc pour une estimation de la quantité d'hydrogène produit. À l'aide des logiciels EQ3/6 et Supcrt92, la production d'hydrogène, la consommation d'eau et la production de chaleur au cours de la réaction de serpentinisation ont été quantifiées et exprimées en fonction du couple (température, rapport eau/roche).

De là, reprenant la formulation cinétique la plus utilisée dans les modélisations publiées dans la littérature, l'ordre de grandeur du paramètre cinétique le moins contraint (A) a été établi en fonction des caractéristiques de la production d'hydrogène pour le site de Rainbow. En elle-même, l'estimation de la valeur du paramètre A constitue un résultat important pour l'étude de la serpentinisation *in situ*. La valeur obtenue est fort différente des valeurs estimées pour des conditions expérimentales.

Finalement, en modélisant à la fois la thermo-hydraulique et la géochimie (cinétique et thermodynamique), on a pu apporter des éléments de réponses concrets aux trois questions suivantes:

- Dans quelle mesure la serpentinisation peut-elle être responsable des caractéristiques des fluides de sortie sur le site de Rainbow, et, en particulier, de leur forte concentration en hydrogène?
- Quelle est la masse d'hydrogène produite par le site ? Est-elle supérieure au calcul simple « Flux massique focalisé \times [H₂] » ?

4. Modélisation géochimique et couplage des modèles thermo-hydraulique et géochimique

Ainsi, on a pu montrer que même si seule une faible partie du flux hydraulique total traverse une zone de serpentinitisation dont le volume est inférieur aux dimensions totales de la circulation, les concentrations d'hydrogène produit peuvent suffire pour obtenir les fortes concentrations mesurées à la sortie des événements du site de Rainbow. Cette première conclusion est en accord avec l'idée d'une cohabitation de deux modes de production de l'hydrogène défendue par Seyfried et al. (2011), et permet aussi d'envisager de minimiser le rôle de l'altération gabbroïque dans l'obtention de l'hydrogène. Des études complémentaires sont néanmoins à réaliser, couplant un modèle d'altération d'une harzburgite et de gabbros sur une même circulation hydrothermale.

De plus, les masses de roche nécessaires pour assurer une production d'hydrogène continue tout au long du temps de vie du site de Rainbow (temps de vie estimé à 25 000 ans) ont pu être déterminées et montrent que le volume correspondant à ces masses reste inférieur aux dimensions supposées du champ hydrothermal.

Enfin, l'application 2D du modèle de production d'hydrogène, couplé au modèle de transport et en chaînage avec le modèle thermo-hydraulique, montre une grande cohérence avec les modèles 0D. Ceci montre la robustesse des modèles de production de l'hydrogène développés dans cette étude.

En marge de ces résultats concernant le site de Rainbow, certaines formulations extraites des modélisations géochimiques et thermodynamiques (EQ3/6) peuvent présenter un intérêt plus général : la formule 4.4 qui décrit l'évolution de la concentration en hydrogène produit en fonction du rapport eau/roche et la formule qui relie le rapport eau/roche à la quantité d'eau incorporée par masse de roche (cf. légende Fig. 4.4). Ces formulations peuvent bien sûr être affinées. Néanmoins, l'utilisation d'une harzburgite d'une composition médiane parmi les péridotites de la dorsale médio-atlantique et le fait que les résultats présentés par Klein et al. (2009) montrant que l'altération d'une dunite et/ou d'une harzburgite conduisent à des fluides aux caractéristiques assez similaires (notamment pour la concentration d'hydrogène) permet d'envisager une extrapolation directe de ces formulations à d'autres sites. Le modèle développé dans cette thèse semble en effet exportable aux sites ultrabasiques de la dorsale médio-atlantique, à condition qu'il soit possible d'en contraindre les paramètres hydrauliques.

5. Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse a consisté à développer et à mettre à l'épreuve des méthodes générales de modélisation par leur application à l'étude d'un site hydrothermal réel. Dans les deux principaux domaines d'étude explorés, l'hydrogéologie et la géochimie, cette mise à l'épreuve a permis de dégager des éléments de réponses pertinents aux questions soulevées par une étude préliminaire de l'ensemble des données publiées pour le site sélectionné.

Ce site adéquat pour l'étude numérique est le site de Rainbow, site ultrabasique de la dorsale médio-atlantique émettant de grandes quantités d'hydrogène. La synthèse de l'ensemble des données mesurées *in situ* et estimées pour ce site a permis de soulever de nombreuses questions, notamment sur les caractéristiques hydrauliques du site. On les rappelle ici :

- La modélisation numérique peut-elle permettre de simuler un système hydrothermal ne possédant qu'une seule zone de décharge traversée par un fluide hydrothermal d'une température supérieure à 370°C et constituant un flux massique de l'ordre de 500 kg s⁻¹ ?
- Cette circulation peut-elle être de faible dimension ?
- Cette circulation doit-elle être « chenalisée » ?
- L'estimation des 1400 mètres de profondeur de circulation est-elle plausible ?

Après développement et validation d'un modèle thermo-hydraulique résolvant les équations complètes de conservation de la masse et de l'énergie, la modélisation conceptuelle de la circulation hydrothermale du site de Rainbow a permis de montrer que cette circulation peut être de faible dimension (quelques kilomètres d'extension), qu'elle nécessite de fortes valeurs de perméabilités afin de soutenir le flux hydrique et, très probablement, doit être canalisée par un chemin préférentiel. Cette chenalisation de l'écoulement conduit à minimiser les phénomènes de diffusion des sels et laisse penser que le modèle d'estimation de la profondeur de séparation de phase développé par Charlou et al. (2010) est une bonne approche pour ce site, d'autant plus que la serpentinisation semble sans conséquence sur les concentrations en sel dans cette zone de haute température.

L'utilisation de deux configurations géométriques distinctes, bidimensionnelles ou

axisymétriques, pour la modélisation de la circulation hydrothermale a permis de montrer que les effets de convergence du flux hydrique vers la zone de décharge conditionnent fortement les températures et flux de sortie. En effet, seule la configuration axisymétrique a permis de simuler simultanément des températures et flux massiques des fluides de sortie en adéquation avec les données du site de Rainbow. D'une manière générale, on a montré que les flux modélisés peuvent être plus de 10 fois supérieurs dans le cas d'une modélisation axisymétrique par rapport à une configuration 2D, et que, malgré cette forte augmentation du flux, les températures simulées de chutent pas. L'importance de la prise en compte du caractère tridimensionnel de l'écoulement a donc été démontrée alors que la plupart des modèles de circulation hydrothermale sont, encore à ce jour, développés pour des descriptions bidimensionnelles des écoulements.

Enfin, que ce soient la perméabilité ou les valeurs des conditions aux limites, tous les paramètres utilisés lors de ces modélisations montrent une grande cohérence du modèle avec les études déjà publiées. Ceci, associé à une validation rigoureuse de l'outil numérique, semble confirmer la fiabilité de ce nouveau modèle thermo-hydraulique pour la description d'une circulation hydrothermale en domaine supercritique.

Parallèlement à cette modélisation thermo-hydraulique, un modèle géochimique a été développé pour l'étude de la production d'hydrogène par serpentinisation des péridotites. Ce modèle prend en compte la gestion des solutions solides, des niveaux d'oxydation du fer, de la forte dépendance de la cinétique de serpentinisation à la température ainsi que la dépendance des équilibres au couple (température, rapport eau-roche). Ce modèle de production a été couplé à un modèle de transport permettant le chaînage du modèle géochimique avec le modèle thermo-hydraulique précédemment développé.

L'application au site de Rainbow du modèle géochimique en configuration adimensionnelle, puis de son chaînage avec le modèle thermo-hydraulique ont permis :

- de déterminer les valeurs des paramètres de la cinétique de la réaction de serpentinisation pour le site de Rainbow. Ainsi, l'amplitude A de la constante de réaction a pu être optimisée de façon à obtenir les concentrations d'hydrogène mesurées au niveau des fumeurs noirs du site de Rainbow. La valeur de A ainsi obtenue pour une serpentinisation *in situ* s'avère fort différente des valeurs issues d'expériences de laboratoire.
- d'estimer la masse minimale de roche mère nécessaire pour la production d'hydrogène,
- de montrer que le site de Rainbow a pu produire près de $3 \times 10^8 \text{ mol an}^{-1}$ d'hydrogène, essentiellement émis au sein du flux hydraulique focalisé, et qu'il peut continuer à produire des quantités comparables pendant encore plusieurs milliers d'années.
- de déterminer les taux de réactions et les rapports eau/roche nécessaires pour une telle production d'hydrogène.

Cette production d'hydrogène se fait essentiellement en amont de la zone de décharge, lors de l'échauffement du fluide. Enfin, en complément, il semble que le caractère exothermique de la réaction de serpentinisation n'ait que très peu d'influence sur la température du fluide lors de son écoulement.

Les perspectives d'une telle étude sont nombreuses. Ces codes, thermo-hydraulique et géochimique, peuvent être exportés à d'autres sites, tels que le site de Lost City par exemple (une version utilisant les propriétés de l'eau de mer en domaine monophasique est disponible).

Mais ces perspectives consistent aussi en l'amélioration des outils de modélisation eux-mêmes. En effet, si la fiabilité des résultats du code thermo-hydraulique a été démontrée, d'un point de vue numérique, il est primordial d'améliorer les temps de calcul. Il doit être parallélisé pour permettre une utilisation plus efficace, répétitive et variée, telle que l'exige une étude de sensibilité aux paramètres hydrauliques (perméabilité, pente du domaine, etc...), ou le couplage direct du code thermo-hydraulique et du code géochimique.

De plus, d'un point de vue thermo-hydrogéologique, bien qu'une approche monophasique de la circulation hydrothermale fournisse des résultats proches de ceux que fournirait une description précise de l'écoulement de l'eau de mer et de la séparation de phases, cette modélisation monophasique n'est pas totalement satisfaisante en comparaison aux performances de certains codes (CSMP++, FISHES) et restreint, pour l'instant, l'application du code à des systèmes hydrauliques particuliers.

Pour améliorer la cohérence du chaînage des deux principaux modèles, une étude des mécanismes possibles de formation de la poche de recirculation du modèle R au sein de la circulation hydrothermale du site, devrait être réalisée. Cette poche pourrait avoir pour origine l'avancée d'un front de chaleur provoquant des chocs thermiques et la fissuration des roches, d'un front de serpentinisation ayant des conséquences similaires, etc...

Enfin, d'un point de vue géochimique, la mise en place d'un vrai couplage entre le modèle de production d'hydrogène et le modèle thermo-hydraulique permettra de préciser les résultats de notre étude. D'autres développements, tels que l'implémentation d'un modèle complémentaire de production d'hydrogène consécutive à l'altération gabbroïque est d'un intérêt certain et pourrait, entre autre, apporter des éléments de réponse quant à l'alimentation de la source de chaleur.

Ces champs d'amélioration sont réellement envisageables car les codes développés lors de cette étude sont ouverts et leur robustesse démontrée.

Références bibliographiques

- Aavatsmark, I., et al. (1998a), *Discretization on unstructured grids for inhomogeneous, anisotropic media. Part II: Discussion and numerical results*, Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, PA, ETATS-UNIS.
- Aavatsmark, I., et al. (1998b), *Discretization on unstructured grids for inhomogeneous, anisotropic media. Part I: Derivation of the methods*, Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, PA, ETATS-UNIS.
- Aballea, M., et al. (1998), Manganese distribution in the water column near the Azores Triple Junction along the Mid-Atlantic Ridge and in the Azores domain, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 45(8), 1319-1338.
- Agrinier, P., and M. Cannat (1997), *Oxygen-isotope constraints on serpentinization processes in ultramafic rocks from the Mid-Atlantic Ridge (23°N)*, 596 pp., Ocean Drilling Program, College Station, TX, ETATS-UNIS.
- Alekseyev, V. (2007), Equations for the dissolution reaction rates of montmorillonite, illite, and chlorite, *Geochemistry International*, 45(8), 770-780.
- Allen, D. E., and W. E. Seyfried Jr (2003), Compositional controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges: An experimental study at 400°C, 500 bars, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(8), 1531-1542.
- Allen, D. E., and W. E. Seyfried Jr (2004), Serpentinization and heat generation: constraints from Lost City and Rainbow hydrothermal systems, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(6), 1347-1354.
- Anderson, R. N., et al. (1985), Permeability Versus Depth in the Upper Oceanic Crust: In Situ Measurements in DSDP Hole 504B, Eastern Equatorial Pacific, *J. Geophys. Res.*, 90(B5), 3659-3669.
- Baker, E. T. (2007), Hydrothermal cooling of midocean ridge axes: Do measured and modeled heat fluxes agree?, *Earth and Planetary Science Letters*, 263(12), 140-150.
- Bernard-Michel, G. (2004), Développement d'un nouvel outil de calcul du transport de radio-nucléides en milieu poreux dans Cast3M., *Rapport Technique 04/007/A - CEA/DM2S/SFME/MTMS*.
- Bernard-Michel, G., and A. Genty (2006), Modules d'écoulement - modèle de Richards - et de transport en milieux poreux non saturés dans Cast3m., *Rapport Technique 06/011/A, CEA/DM2S/SFME/MTMS*.
- Berndt, M. E., et al. (1996), Reduction of CO₂ during serpentinization of olivine at 300°C and 500 bar, *Geology*, 24(4), 351-354.
- Bischoff, J. L., and R. J. Rosenbauer (1985), An empirical-equation of state for hydrothermal seawater (3.2 percent NaCl), *American Journal of Science*, 285(8), 725-763.
- Bischoff, J. L., and R. J. Rosenbauer (1988), Liquid-vapor relations in the critical region of the system NaCl-H₂O from 380 to 415°C: A refined determination of the critical point and two-phase boundary of seawater, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(8), 2121-2126.
- Bischoff, J. L. (1991), Densities of liquids and vapors in boiling NaCl-H₂O solutions - A PVTX summary from 300°C to 500°C, *American Journal of Science*, 291(4), 309-338.

- Bougault, H., et al. (1998), FAMOUS and AMAR segments on the Mid-Atlantic Ridge: ubiquitous hydrothermal Mn, CH₄, ³He signals along the rift valley walls and rift offsets, *Earth and Planetary Science Letters*, 161(14), 1-17.
- Boussinesq, J. (Ed.) (1903), *Théorie analytique de la chaleur : mise en harmonie avec la thermodynamique et avec la théorie mécanique de la lumière*, Gauthier-Villars, Paris.
- Brantley, S. L. (2004), Reaction Kinetics of Primary Rock-forming Minerals under Ambient Conditions, edited, p. 44, Pennsylvania State University, University Park, PA, USA.
- Bruneau, L., et al. (1953), Physical and Chemical Methods - Swedish Deep Sea Expedition Report III, Physics and Chemistry 4; Appendix, Physical and chemical data,, 101-102.
- Butterfield, D. A., et al. (1990), Geochemistry of hydrothermal fluids from Axial Seamount hydrothermal emissions study vent field, Juan de Fuca: Seafloor boiling and subsequent fluid-rock interaction, *Journal of Geophysical Research*, 95(B8), 12895-12921.
- Caltagirone, J. P., and P. Fabrie (1989), *Natural convection in a porous medium at high Rayleigh numbers. I: Darcy's model*, Elsevier Masson, Issy-les-Moulineaux, FRANCE.
- Cannat, M., et al. (1991), A geological cross-section of the Vema fracture zone transverse ridge, Atlantic ocean, *Journal of Geodynamics*, 13(2&€"4), 97-117.
- Cannat, M., et al. (2010), Serpentinization and Associated Hydrogen and Methane Fluxes at Slow Spreading Ridges - Diversity of Hydrothermal Systems on Slow Spreading Ocean Ridges, *Geophysical Monograph Series 188*.
- Carnot, S. (1872), Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance, *Annales de l'Ecole Normale*, 2e série, Tome 1.
- CEA (2010), mémento sur l'énergie.
- Charlou, J. L., et al. FLORES Cruise Scientific Party, 1997. High methane flux between 15°N and the Azores Triple Junction, Mid-Atlantic Ridge. Hydrothermal and serpentinization processes. Eos Trans. 78, 831 (abstract).
- Charlou, J. L., et al. (2010), High production and fluxes of H₂ and CH₄ and evidence of abiotic hydrocarbon synthesis by serpentinization in ultramafic-hosted hydrothermal systems on the Mid-Atlantic Ridge., *AGU Geophysical Monograph Series*.
- Charnoz, S. (2000), Contribution à l'étude des disques planétaires et protoplanétaires perturbés - thèse, Université Paris 7 / CEA (http://www.aim.ufr-physique.univ-paris7.fr/CHARNOZ/homepage/SYSTEME_SOLAIRE/INDEX.HTM).
- Chen, Y., and S. L. Brantley (2000), Dissolution of forsteritic olivine at 65°C and 2<pH<5, *Chemical Geology*, 165(3-4), 267-281.
- Cherkaoui, A. S. M., and W. S. D. Wilcock (1999), Characteristics of high Rayleigh number two-dimensional convection in an open-top porous layer heated from below, *Journal of Fluid Mechanics*, 394, 241-260.
- Cherkaoui, A. S. M., and W. S. D. Wilcock (2001), Laboratory studies of high Rayleigh number circulation in an open-top Hele-Shaw cell: An analog to mid-ocean ridge hydrothermal systems, *J. Geophys. Res.*, 106(B6), 10983-11000.
- Corliss J. B., et al. (1979), Submarine thermal springs on the Galapagos rift, *Science*(203), 1073-1083.

- Coumou, D., et al. (2006), The dynamics of mid-ocean ridge hydrothermal systems: Splitting plumes and fluctuating vent temperatures, *Earth and Planetary Science Letters*, 245(1-2), 218-231.
- Coumou, D., et al. (2009a), High-resolution three-dimensional simulations of mid-ocean ridge hydrothermal systems, *Journal of Geophysical Research*, 114(B7), B07104.
- Coumou, D., et al. (2009b), Phase separation, brine formation, and salinity variation at Black Smoker hydrothermal systems, *Journal of Geophysical Research*, 114(B3), B03212.
- Dabbene, F. (1993), Résolution des équations de Darcy par une méthode éléments finis mixtes hybrides, *Rapport Technique DMT 93/637, CEA/DRN/DMT*.
- Dabbene, F. (1994), Mise en oeuvre des éléments finis mixtes hybrides 3D. Application à la résolution des équations de Darcy, *Rapport Technique DMT 94/565, CEA/DRN/DMT*.
- Dabbene, F. (1995), Schémas de diffusion-convection en éléments finis mixtes hybrides, *Rapport Technique DMT 95/613, CEA/DRN/DMT*.
- Dabbene, F. (1998), Mixed-hybrid finite elements of transport of pollutants by underground water, *10th International Conference of Finite Elements in Fluids, Tucson, Arizona*.
- Darcy, H. (Ed.) (1956), *Les fontaines publiques de la ville de Dijon : exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans la question de distribution d'eau*.
- Delescluse, M., and N. Chamot-Rooke (2008), Serpentinization pulse in the actively deforming Central Indian Basin, *Earth and Planetary Science Letters*, 276(1-2), 140-151.
- Deng, H., and C. Li (1998), What meaning is "water/rock ratio" ?, *Chinese Science Bulletin*, 43(0), 32-32.
- Douville, E. (1999), Les fluides hydrothermaux océaniques : comportement géochimique des éléments traces et des terres rares, processus associés et modélisation thermodynamique, *UBO, thèse*.
- Douville, E., et al. (2002), The rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids, *Chemical Geology*, 184(1-2), 37-48.
- Driesner, T. (2007), The system H₂O-NaCl. Part II: Correlations for molar volume, enthalpy, and isobaric heat capacity from 0 to 1000 °C, 1 to 5000 bar, and 0 to 1 XNaCl, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(20), 4902-4919.
- Driesner, T., and C. A. Heinrich (2007), The system H₂O-NaCl. Part I: Correlation formulae for phase relations in temperature-pressure-composition space from 0 to 1000 °C, 0 to 5000 bar, and 0 to 1 XNaCl, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(20), 4880-4901.
- Driesner, T. (2010), The Interplay of Permeability and Fluid Properties as a First Order Control of Heat Transport, Venting Temperatures and Venting Salinities at Mid-Ocean Ridge Hydrothermal Systems, in *Frontiers in Geofluids*, edited, pp. 132-141, Wiley-Blackwell.
- Edmond, J. M., et al. (1979a), On the formation of metal-rich deposits at ridge crests, *Earth and Planetary Science Letters*, 46(1), 19-30.
- Edmond, J. M., et al. (1979b), Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean: The Galapagos data, *Earth and Planetary Science Letters*, 46(1), 1-18.

- Edmond, J. M., et al. (1982), Chemistry of hot springs on the East Pacific Rise and their effluent dispersal, *Nature*, 297(5863), 187-191.
- Emmanuel, S., and B. Berkowitz (2006), Suppression and stimulation of seafloor hydrothermal convection by exothermic mineral hydration, *Earth and Planetary Science Letters*, 243(3-4), 657-668.
- Encyclopaedia Universalis (1998), *Dictionnaire des Sciences de la Terre - Continents, Océans, Atmosphère*, Albin Michel ed.
- Fisher, A. T. (1998), Permeability within basaltic oceanic crust, *Rev. Geophys.*, 36(2), 143-182.
- Fontaine, F. J., et al. (2001), Permeability changes due to mineral diagenesis in fractured crust: implications for hydrothermal circulation at mid-ocean ridges, *Earth and Planetary Science Letters*, 184(2), 407-425.
- Fontaine, F. J., and W. S. D. Wilcock (2007), Two-dimensional numerical models of open-top hydrothermal convection at high Rayleigh and Nusselt numbers: Implications for mid-ocean ridge hydrothermal circulation, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 8(7), Q07010.
- Fontaine, F. J., et al. (2007), Physical controls on the salinity of mid-ocean ridge hydrothermal vent fluids, *Earth and Planetary Science Letters*, 257(1-2), 132-145.
- Fontaine, F. J., et al. (2008), Hydrothermal circulation at slow-spreading mid-ocean ridges: The role of along-axis variations in axial lithospheric thickness, *Geology*, 36(10), 759-762.
- Fouquet, Y., and et al. (1998), FLORES diving cruise with the Nautilie near the Azores - First dives on the Rainbow field: hydrothermal seawater/mantle interaction, *InterRidge News* 24-28, 24-28.
- Fournio, A. (2005), Modélisation multi-échelle des transferts en milieux fracturés : application au site de Äspö (Suède), *Université de Poitiers, ED Ingénierie Chimique Biologique et Géologique - thèse*.
- Foustoukos, D. I., and W. E. Seyfried (2007), Fluid Phase Separation Processes in Submarine Hydrothermal Processes, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 65, 213-239.
- Freeze, R. A., and J. A. Cherry (Eds.) (1979), *Groundwater*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ. 604 p. .
- Frost, B. R. (1985), On the Stability of Sulfides, Oxides, and Native Metals in Serpentine, *Journal of Petrology*, 26(1), 31-63.
- Gallant, R. M., and K. L. Von Damm (2006), Geochemical controls on hydrothermal fluids from the Kairei and Edmond Vent Fields, 23°-25°S, Central Indian Ridge, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 7(6), Q06018.
- Geiger, S., et al. (2005), On the dynamics of NaCl-H₂O fluid convection in the Earth's crust, *Journal of Geophysical Research*, 110(B7), B07101.
- Geiger, S., et al. (2006), Multiphase thermohaline convection in the earth's crust: II. Benchmarking and application of a finite element - Finite volume solution technique with a NaCl-H₂O equation of state, *Transport in Porous Media*, 63(3), 435-461.
- German, C. R., et al. (1995), RRS Charles Darwin Cruise 89, 19 Aug-13 Sep 1994, Hydrothermal Exploration at the Azores Triple junction: HEAT, *Institute of oceanographic Sciences, Deacon laboratory, Cruise Report, No. 246*, 58pp.

- German, C. R., et al. (1996a), The Rainbow Hydrothermal Plume, 36°15'N, MAR, *Geophys. Res. Lett.*, 23(21), 2979-2982.
- German, C. R., et al. (1996b), Hydrothermal exploration near the Azores Triple Junction: tectonic control of venting at slow-spreading ridges?, *Earth and Planetary Science Letters*, 138(1-4), 93-104.
- German, C. R., et al. (1998), Topographic control of a dispersing hydrothermal plume, *Earth and Planetary Science Letters*, 156(3-4), 267-273.
- German, C. R., et al. (2010), Heat, volume and chemical fluxes from submarine venting: A synthesis of results from the Rainbow hydrothermal field, 36°N MAR, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 57(4), 518-527.
- Germanovich, L. N., et al. (2000), Stress-dependent permeability and the formation of seafloor event plumes, *Journal of Geophysical Research*, 105(B4), 8341-8354.
- Germanovich, L. N., et al. (2001), Temperature-dependent permeability and bifurcations in hydrothermal flow, *J. Geophys. Res.*, 106(B1), 473-495.
- Godard, M., et al. (2012), Serpentinization and carbonation reactions and hydrothermal flow in ultramafic sub-seafloor: first results from flowthrough experiments - The Deep-Sea & Sub-Seafloor Frontiers Conference - Sitges-Barcelona, Spain.
- Graham, M. D., and P. H. Steen (1992), *Strongly interacting traveling waves and quasiperiodic dynamics in porous medium convection*, Elsevier, Amsterdam, PAYS-BAS.
- Graham, M. D., and P. H. Steen (1994), Plume formation and resonant bifurcations in porous-media convection, *Journal of Fluid Mechanics*, 272, 67-90.
- Haar, L., et al. (1984), *NBS/NRC steam tables thermodynamic and transport properties and computer programs for vapor and liquid states of water in SI units*, Medium: X; Size: Pages: 320 pp.
- Helgeson, H. C., et al. (1981), Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes by high pressures and temperatures; IV, Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5kb, *American Journal of Science*, 281(10), 1249-1516.
- Hirth, G., et al. (1998), *The rheology of the lower oceanic crust : Implications for lithospheric deformation at mid-ocean ridges*, 352 pp., American Geophysical Union, Washington, DC, ETATS-UNIS.
- Horne, R. N., and J.-P. Caltagirone (1980), On the evaluation of thermal disturbances during natural convection in a porous medium, *Journ. Fluid Mech.*, 100, 385-395.
- IEA (2011), key world energy statistics.
- Iyer, K., et al. (2010), Feedbacks between mantle hydration and hydrothermal convection at ocean spreading centers, *Earth and Planetary Science Letters*, 296(1-2), 34-44.
- Janecky, D. R., and W. E. Seyfried Jr (1986), Hydrothermal serpentinization of peridotite within the oceanic crust: Experimental investigations of mineralogy and major element chemistry, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(7), 1357-1378.
- Jean-Baptiste, P., et al. (1998), Mantle 3He in hydrothermal vents and plume of the Lucky Strike site (MAR 37°17'N) and associated geothermal heat flux, *Earth and Planetary Science Letters*, 157(12), 69-77.

- Jean-Baptiste, P., et al. (2004), Helium isotopes at the Rainbow hydrothermal site (Mid-Atlantic Ridge, 36°14'N), *Earth and Planetary Science Letters*, 221(1-4), 325-335.
- Johnson, J. W., et al. (1992), SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C, *Computers & Geosciences*, 18(7), 899-947.
- Jupp, T., and A. Schultz (2000), A thermodynamic explanation for black smoker temperatures, *Nature*, 403(6772), 880-883.
- Juteau, T., and R. Maury (Eds.) (2008), *La croûte océanique, pétrologie et dynamique endogènes*, 470 pp., Société Géologique de France, Vuibert.
- Kimura, S., et al. (1986), Route to chaos in porous-medium thermal convection, *Journal of Fluid Mechanics*, 166, 305-324.
- Klein, F., et al. (2009), Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15°N on the Mid-Atlantic Ridge, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(22), 6868-6893.
- Klinkhammer, G., et al. (1977), Hydrothermal manganese in the Galapagos Rift, *Nature*, 269(5626), 319-320.
- Klitgord, K. D., and J. D. Mudie (1974), The Galapagos Spreading Centre: A Near-Bottom Geophysical Survey*, *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*, 38(3), 563-586.
- Kump, L. R., et al. (2000), Chemical, weathering, atmospheric CO₂, and climate, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 28, 611-667.
- Kuznetsov, V., et al. (2006), 230Th/U dating of massive sulfides from the Logatchev and Rainbow hydrothermal fields(mid-atlantic ridge), *GEOCHRONOMETRIA*, 25, 51-55.
- Landau, L., and E. Lifchitz (Eds.) (1989), *Physique théorique, mécanique des fluides*, Éditions MIR.
- Lasaga, A. C. (1984), Chemical Kinetics of Water-Rock Interactions, *J. Geophys. Res.*, 89(B6), 4009-4025.
- Lasaga, A. C. (1995), Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 31(1), 23-86.
- Le Potier, C. (2003), Méthode de volumes finis pour une équation de transport. Application à Couplex1, au site du mont-Terri et au site Est., *Rapport Technique 03-46/A, CEA/DM2S/SFME/MTMS*.
- Lewis, K. C., and R. P. Lowell (2009a), Numerical modeling of two-phase flow in the NaCl-H₂O system: Introduction of a numerical method and benchmarking, *Journal of Geophysical Research*, 114(B5), B05202.
- Lewis, K. C., and R. P. Lowell (2009b), Numerical modeling of two-phase flow in the NaCl-H₂O system: 2. Examples, *Journal of Geophysical Research*, 114(B8), B08204.
- Lister, C. R. B. (1972), On the Thermal Balance of a Mid-Ocean Ridge, *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*, 26(5), 515-535.
- Lowell, et al. (2004), *Hydrothermal processes at mid-ocean ridges: Results from scale analysis and single-pass models*, 26 pp., American Geophysical Union, Washington, DC, ETATS-UNIS.

- Lowell, R. P., and P. A. Rona (2002), Seafloor hydrothermal systems driven by the serpentinization of peridotite, *Geophys. Res. Lett.*, 29(11), 1531.
- Lowell, R. P., and Y. Yao (2002), Anhydrite precipitation and the extent of hydrothermal recharge zones at ocean ridge crests, *Journal of Geophysical Research*, 107(B9), 2183.
- Lowell, R. P., et al. (2007), Numerical simulations of single-pass hydrothermal convection at mid-ocean ridges: Effects of the extrusive layer and temperature-dependent permeability, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 8(10), Q10011.
- Lowell, R. P., et al. (2008), Modeling Multiphase, Multicomponent Processes at Oceanic Spreading Centers, *AGU - Geophysical Monograph Series* 178.
- Lupton, J. E., et al. (1977), Mantle helium in hydrothermal plumes in the Galapagos Rift, *Nature*, 267(5612), 603-604.
- Macdonald, A. H., and W. S. Fyfe (1985a), Rate of serpentinization in seafloor environments, *Tectonophysics*, 116(1-2), 123-135.
- Macdonald, A. H., and W. S. Fyfe (1985b), Rate of serpentinization in seafloor environments, *Tectonophysics*, 116(1-2), 123-135.
- MacLeod, C. J., et al. (2002), Direct geologic evidence for oceanic detachment faulting: The Mid-Atlantic Ridge, 15°45'N: Comment and Reply, *Geology*, 31(1), e15.
- Malvoisin, B., et al. (2012), Serpentinization of oceanic peridotites: 2. Kinetics and processes of San Carlos olivine hydrothermal alteration, *J. Geophys. Res.*, 117(B4), B04102.
- Marcaillou, C. (2011), Serpentinisation et production d'hydrogène en contexte de dorsale lente: approche expérimentale et numérique, Sciences de la Terre, de l'Univers, et de l'Environnement thesis, Université de Grenoble, Grenoble.
- Marcaillou, C., et al. (2011), Mineralogical evidence for H₂ degassing during serpentinization at 300 °C/300 bar, *Earth and Planetary Science Letters*, 303(3-4), 281-290.
- Marques, A., et al. (2006), Mineralogy, geochemistry, and Nd isotope composition of the Rainbow hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge, *Mineralium Deposita*, 41(1), 52-67.
- Marsily, d. G. (2004), Cours d'Hydrogéologie, *Université Paris VI*.
- Martin, B., and W. S. Fyfe (1970), Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization, *Chemical Geology*, 6, 185-202.
- McCaig, A. M., et al. (2007), Oceanic detachment faults focus very large volumes of black smoker fluids, *Geology*, 35(10), 935-938.
- McCollom, T., et al. (2011), Serpentinization and Hydrogen Generation - keynote, Goldschmidt conference - Prague.
- McCollom, T., et al. (2012), Serpentinization and the flux of reduced volatiles to the seafloor-keynote, Goldschmidt conference - Montréal.
- McCollom, T. M., and J. S. Seewald (2001), A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO₂ to hydrocarbons during serpentinization of olivine, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(21), 3769-3778.

- McCollom, T. M., and J. S. Seewald (2003), Experimental study of the hydrothermal reactivity of organic acids and acid anions: II. Acetic acid, acetate, and valeric acid, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(19), 3645-3664.
- McCollom, T. M., and J. S. Seewald (2007), Abiotic Synthesis of Organic Compounds in Deep-Sea Hydrothermal Environments, edited, pp. no-no, WILEY-VCH Verlag.
- McCollom, T. M., and W. Bach (2009), Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(3), 856-875.
- Mével, C. (2003), Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges, *Comptes Rendus Geoscience*, 335(10-11), 825-852.
- Montarnal, P., et al. (2007), Presentation and use of a reactive transport code in porous media, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32(1-7), 507-517.
- Moody, J. B. (1976), Serpentinization: a review, *Lithos*, 9(2), 125-138.
- Morton, J. L., and N. H. Sleep (1985), A Mid-Ocean Ridge Thermal Model: Constraints on the Volume of Axial Hydrothermal Heat Flux, *J. Geophys. Res.*, 90(B13), 11345-11353.
- Nourtier-Mazauric, E. (2003), Modélisation géochimique et numérique des interactions entre des solutions solides et une solution aqueuse : extension du logiciel de réaction-transport Archimède et application à la diagénèse minérale des réservoirs., *Ecole Nationale Supérieures des Mines de Saint-Etienne et Université Jean Monnet*, Thèse.
- Oda, M. (1986), An equivalent continuum model for coupled stress and fluid flow analysis in jointed rock masses, *Water Resour. Res.*, 22(13), 1845-1856.
- Okamoto, A., et al. Progress of hydration reactions in olivine-H₂O and orthopyroxenite-H₂O systems at 250°C and vapor-saturated pressure, *Chemical Geology*, 289(3-4), 245-255.
- Palandri, J. L., and M. H. Reed (2004), Geochemical models of metasomatism in ultramafic systems: serpentinization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(5), 1115-1133.
- Perez, F., et al. (2010), Hydrogeological and geochemical modeling of hydrothermal fluids circulation in active ultramafichosted systems under CAST3M., *AGU Fall Meeting, December 13-17, 2010, San Francisco, USA*.
- Radford-Knoery, J., et al. (1998), Distribution of dissolved sulfide, methane, and manganese near the seafloor at the Lucky Strike (37°17'N) and Menez Gwen (37°50'N) hydrothermal vent sites on the mid-Atlantic Ridge, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 45(23), 367-386.
- Rona, P. A., et al. (1975), Anomalous water temperatures over Mid-Atlantic Ridge crest at 26° North latitude, *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 22(9), 611-618.
- Rona, P. A., et al. (1984), Hydrothermal Activity at the Trans-Atlantic Geotraverse Hydrothermal Field, Mid-Atlantic Ridge Crest at 26°N, *J. Geophys. Res.*, 89(B13), 11365-11377.
- Rudge, J. F., et al. (2010), A simple model of reaction-induced cracking applied to serpentinization and carbonation of peridotite, *Earth and Planetary Science Letters*, 291(1-4), 215-227.
- Rudnicki, M. D., et al. (1995), New instrument platform tested at Mid-Atlantic Ridge, *Eos Trans. AGU*, 76(33), 329-330.

- Schmidt, K., et al. (2007), Geochemistry of hydrothermal fluids from the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field, 15°N on the Mid-Atlantic Ridge: Temporal and spatial investigation, *Chemical Geology*, 242(1-2), 1-21.
- Scott, M. R., et al. (1974), Rapidly accumulating manganese deposit from the Median Valley of the Mid-Atlantic Ridge, *Geophys. Res. Lett.*, 1(8), 355-358.
- Sengers, J. M. H. L., et al. (1983), Thermodynamic Properties of Steam in the Critical Region, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 12(1), 1-28.
- Seward, T. M., and E. U. Franck (1981), The system hydrogen - water up to 440°C and 2500 bar pressure, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 85(1), 2-7.
- Seyfried Jr, W. E., and W. E. Dibble Jr (1980), Seawater-peridotite interaction at 300°C and 500 bars: implications for the origin of oceanic serpentinites, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(2), 309-321.
- Seyfried Jr, W. E., et al. (2007), Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200°C, 5000bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(15), 3872-3886.
- Seyfried Jr, W. E., et al. (2011), Vent fluid chemistry of the Rainbow hydrothermal system (36°N, MAR): Phase equilibria and in situ pH controls on seafloor alteration processes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(6), 1574-1593.
- Seyfried, W. E., Jr., and K. Ding (1995), Phase equilibria in seafloor hydrothermal systems: A review of the role of redox, temperature, pH and dissolved Cl on the chemistry of hot spring fluids at mid-ocean ridges, in *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions*, edited, pp. 248-272, AGU, Washington, DC.
- Shell (2008), Shell energy scenarios to 2050.
- Shock, E. L., and H. C. Helgeson (1989), Erratum to Geochim. Cosmochim.: E. L. Shock and H. C. Helgeson: *Cosmochimica Acta* 52, pp. 2009-2036, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(1), 215.
- Shock, E. L., et al. (1989), Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties of inorganic neutral species, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(9), 2157-2183.
- Silantyev, S., et al. (2009a), Hydrothermal systems in peridotites of slow-spreading mid-oceanic ridges. Modeling phase transitions and material balance: Downwelling limb of a hydrothermal circulation cell, *Petrology*, 17(2), 138-157.
- Silantyev, S. A., et al. (2009b), Hydrothermal systems hosted in peridotites at slow-spreading ridges. Modeling phase transformations and material balance: Upwelling limb of the hydrothermal cell, *Petrology*, 17(6), 523-536.
- Sleep, N. H., et al. (2004), H₂-rich fluids from serpentinization: Geochemical and biotic implications, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(35), 12818-12823.
- Snow, D. (1968), Rock Fracture Spacings, Openings, and Porosities., *J Soil Mech Found Div, Proc. Amer. Soc. Civil Engrs.*, 94, 73-91.

- Steen, P. H., and C. K. Aidun (1988), Time-periodic convection in porous media: transition mechanism, *Journal of Fluid Mechanics*, 196, 263-290.
- Straus, J. M., and G. Schubert (1977), Thermal Convection of Water in a Porous Medium: Effects of Temperature; and Pressure-Dependent Thermodynamic and Transport Properties, *J. Geophys. Res.*, 82(2), 325-333.
- Sverjensky, D. A., et al. (1997), Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5 kb, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(7), 1359-1412.
- Swallow, J. C. (1969), History of the exploration of the hot brine area of the red sea: discovery account in hot brines and recent heavy metal deposits in the red sea, edited by S.-V. edited by E.T. Degens and D.A. Ross, New York,, pp. 3-9.
- Tanger, J. C., and H. C. Helgeson (1988), Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures; revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes, *American Journal of Science*, 288(1), 19-98.
- Thurnherr, A. M., and K. J. Richards (2001), Hydrography and high-temperature heat flux of the Rainbow hydrothermal site (36°14'N, Mid-Atlantic Ridge), *J. Geophys. Res.*, 106(C5), 9411-9426.
- Tooms, J. S., et al. (1973), Confirmation of Ostapoff's Fourth Brine Hole, Red Sea, *nature physical science* 241, 161-162.
- Von Damm, K. L., et al. (2003), Extraordinary phase separation and segregation in vent fluids from the southern East Pacific Rise, *Earth and Planetary Science Letters*(206), 365-378.
- Wegner, W. W., and W. G. Ernst (1983), Experimentally determined hydration and dehydration reaction rates in the system MgO-SiO₂-H₂O, *Am. J. Sci.*, 283-A, 151-1180.
- Wetzel, L. R., and E. L. Shock (2000), Distinguishing ultramafic-from basalt-hosted submarine hydrothermal systems by comparing calculated vent fluid compositions, *J. Geophys. Res.*, 105(B4), 8319-8340.
- Wilcock, W. S. D. (1998), Cellular convection models of mid-ocean ridge hydrothermal circulation and the temperatures of black smoker fluids, *Journal of Geophysical Research*, 103(B2), 2585-2596.
- Wilson, D. S., et al. (1988), Implications of Magma Convection for the Size and Temperature of Magma Chambers at Fast Spreading Ridges, *Journal of Geophysical Research*, 93(B10), 11974-11984.
- Wogelius, R. A., and J. V. Walther (1992), Olivine dissolution kinetics at near-surface conditions, *Chemical Geology*, 97(1-2), 101-112.
- Wolery, T. J. (1979), Calculation of chemical equilibrium between aqueous solution and minerals: The EQ3/6 software package *Laxrence Livermore National Laboratory*, UCRL-52658, 41.
- Wolery, T. J. (1983), EQ3NR: a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations. User's guide and documentation, Medium: P; Size: 202 p. pp.
- Wolery, T. J. (1992a), EQ3/6, A Software Package for Geochemical Modeling of Aqueous Systems: Package Overview and Installation Guide (Version 7.0), Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA.

- Wolery, T. J. (1992b), EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical manual, user's guide, and related documentation (Version 7.0); Part 3, Medium: ED; Size: 259 p. pp.
- Wolery, T. J., and S. A. Daveler (1992), EQ6, a computer program for reaction path modeling of aqueous geochemical systems: Theoretical manual, user's guide, and related documentation (Version 7.0); Part 4, Medium: P; Size: 349 p. pp.
- Zolotov, M. Y., and M. V. Mironenko (2007), Timing of acid weathering on Mars: A kinetic-thermodynamic assessment, *J. Geophys. Res.*, 112(E7), E07006.

Annexes

Annexe I

Propriétés thermodynamiques de l'eau pure

Cette annexe a pour objectif de présenter les formulations thermodynamiques utilisées pour l'eau pure et les simplifications qui leur ont été appliquées dans le code thermo-hydraulique présenté en partie 4.

I.1. Validités des formulations employées

Le code thermo-hydraulique présenté dans ce manuscrit utilise la formulation adoptée en 1995 par l'IAPWS pour la capacité thermique à pression constante de l'eau pure. Cette formulation est valable pour des températures allant jusqu'à 5000K et des pressions de 100 Gpa.

Les formulations utilisées pour déterminer la masse volumique, la dilatabilité, et la compressibilité de l'eau pure s'appuient sur les travaux de Kestin et Sengers (1986), utilisées par l'IAPWS en 1984. Ces formulations ne sont normalement valides que jusqu'à une température de 1273 K et une pression de 500 MPa. Leur utilisation est étendue jusqu'à 2000°C sous le code PROST-4. Elles ne présentent d'ailleurs, aux hautes températures, qu'une différence minime avec la formulation plus récente de l'IAPWS (1995) (Wagner et Pruß, 2002), dont la validité est étendue jusqu'à 5000 K et 100 GPa. Lors de nos travaux, ces dernières formulations ont été simplifiées pour augmenter la performance en temps de calcul du modèle thermo-hydraulique (voir paragraphe I.3 de cette annexe).

Enfin, la formulation pour la viscosité est issue d'une révision de la formulation IAPWS de 1984 publiée en 2008 (**IAPWS Formulation 2008 for the Viscosity of Ordinary Water Substance**). Cette formulation est valide pour les domaines de pression et de températures étudiées lors de cette thèse.

I.2. Données brutes

Les données brutes présentées dans ce paragraphe ont été obtenues à l'aide du code PROST-4 (<http://www.en.tu-harburg.de/PROST>). Ce programme, codé en langage C et à accès libre, permet le calcul des propriétés thermodynamiques selon la formulation de l'IAPWS 1984 pour l'eau pure. Validé et utilisé par de nombreux auteurs, (Coumou et al. 2006 etc...) ce code a servi de base lors de l'écriture de formulations simplifiées de la masse volumique de l'eau pure et d'outil de validation pour l'ensemble des formulations finalement implémentées.

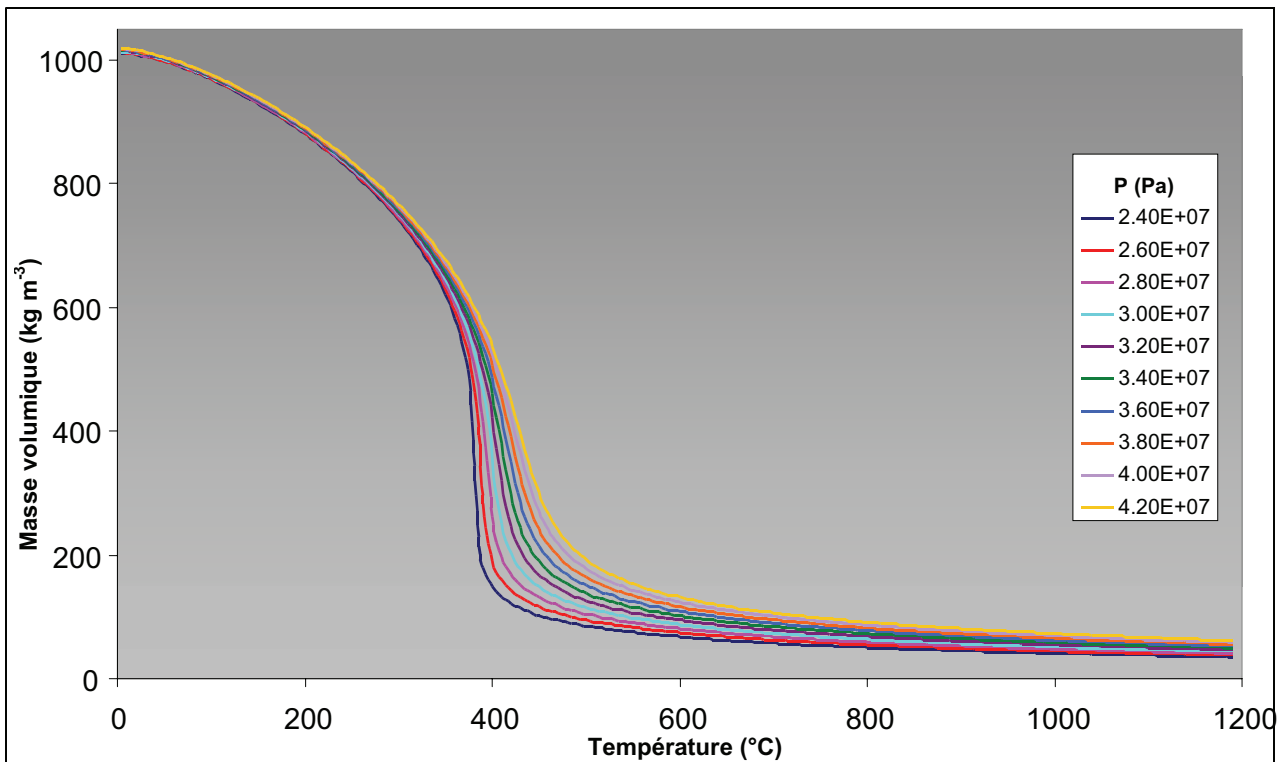


Figure I.1 : Masse volumique (kg m^{-3}) de l'eau pure en fonction de la température à pression constante. Données calculées à l'aide du programme PROST-4. On observe la très forte dépendance de la masse volumique vis-à-vis de la température et une dépendance moins marquée vis-à-vis de la pression. Une chute quasi-verticale de la masse volumique vers 390°C à $P = 240$ bars signale la proximité du domaine biphasique (Vapeur + Liquide vers 220 bars).

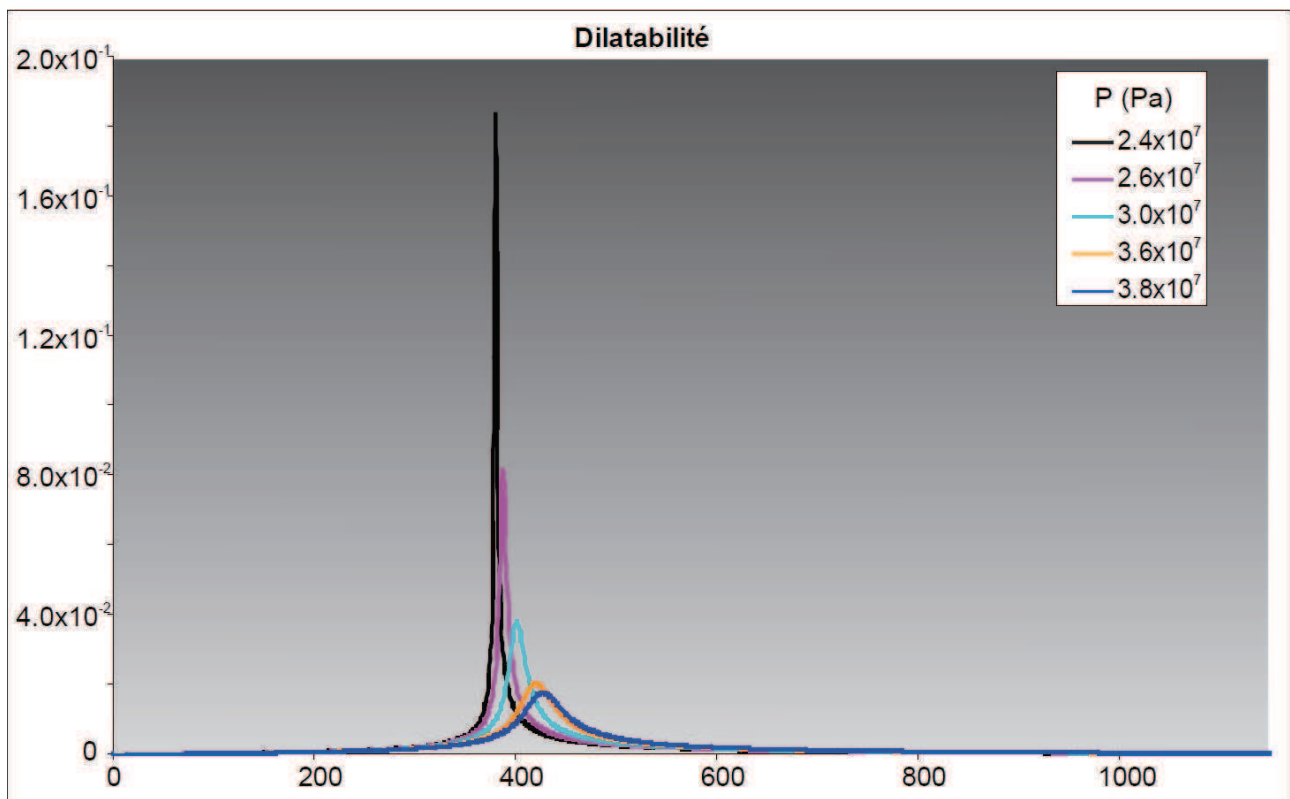


Figure I.2 : Dilatabilité en fonction de la température pour différentes pressions. Données calculées à partir du programme PROST-4.

Figure I.3 : Compressibilité en fonction de la température pour différentes pressions. Données calculées à partir du programme PROST-4.

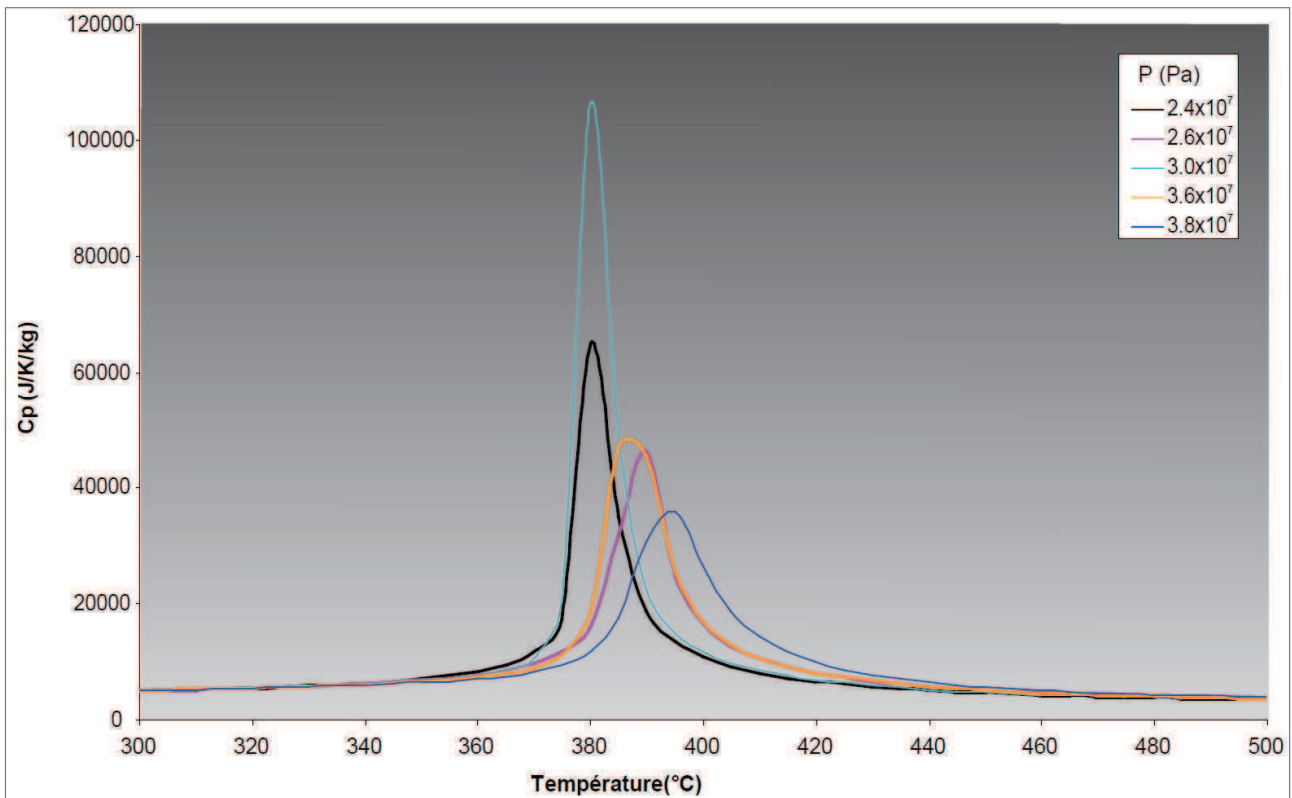


Figure I.4 : Capacité thermique massique à pression constante en fonction de la température. Données calculées à l'aide du programme PROST-4.

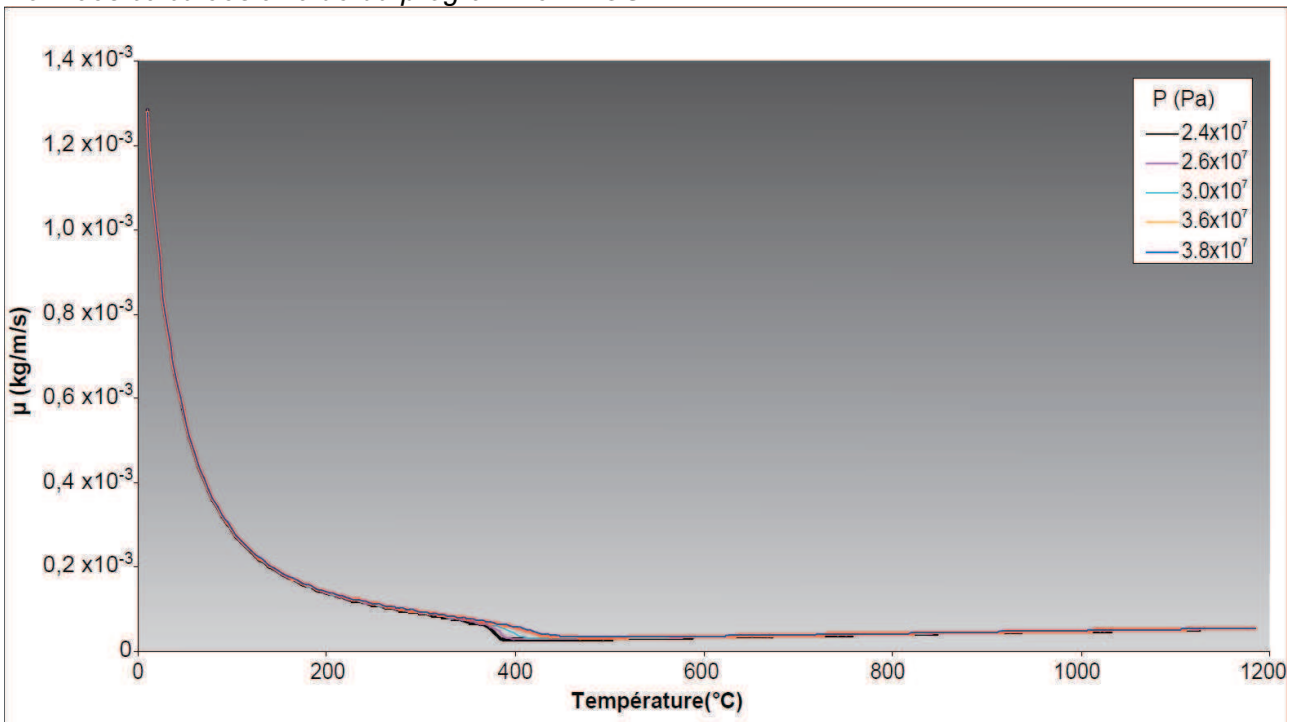


Figure I.5 : Viscosité en fonction de la température, à pression constante (IAPWS Formulation 2008).

I.3. Simplifications

Les formulations thermodynamiques complètes mises à disposition par l'IAPWS

correspondent à une succession de nombreuses opérations polynomiales. Appliquées à des objets de type champ par points, tels qu'ils sont manipulés dans Cast3M, l'utilisation de ces formulations est coûteuse en temps de calculs. Pour un maillage 2D carré de 80 mailles x 80 mailles, le temps de calcul de la capacité thermique massique à pression constante est d'environ 30 ms aux centres des mailles et 65 ms aux faces. Il en est de même pour la masse volumique. Le temps nécessaire à inverser le système matriciel correspondant à l'équation (3.19) pour le même maillage est lui de l'ordre de 80 ms.

Or il est nécessaire de calculer, aux faces et aux centres et à chaque pas de temps, les propriétés thermodynamiques de l'eau pure. Il est donc nécessaire de simplifier les formulations, lorsque cela est possible. Pour cela, trois solutions sont envisageables :

a) On peut utiliser les formulations dites « industrielles » délivrées par l'IAPWS, lorsqu'elles existent, et surtout lorsqu'elles sont réellement allégées. Ces formulations (Formulation IAPWS-IF-97 et sa révision, www.iapws.org) divisent le domaine de pression et de température en sous-domaines correspondant à différentes formulations thermodynamiques (figure I.6). Sur la figure I.6, le carré bleu représente les domaines des pressions et des températures explorés lors de nos simulations. Notre domaine d'exploration recoupe 4 domaines de formulation. En pratique on devrait donc, à chaque pas de temps, manipuler 4 formulations distinctes. Le gain en temps de calcul devient alors nul, voire négatif. Cette solution n'a donc pas été retenue.

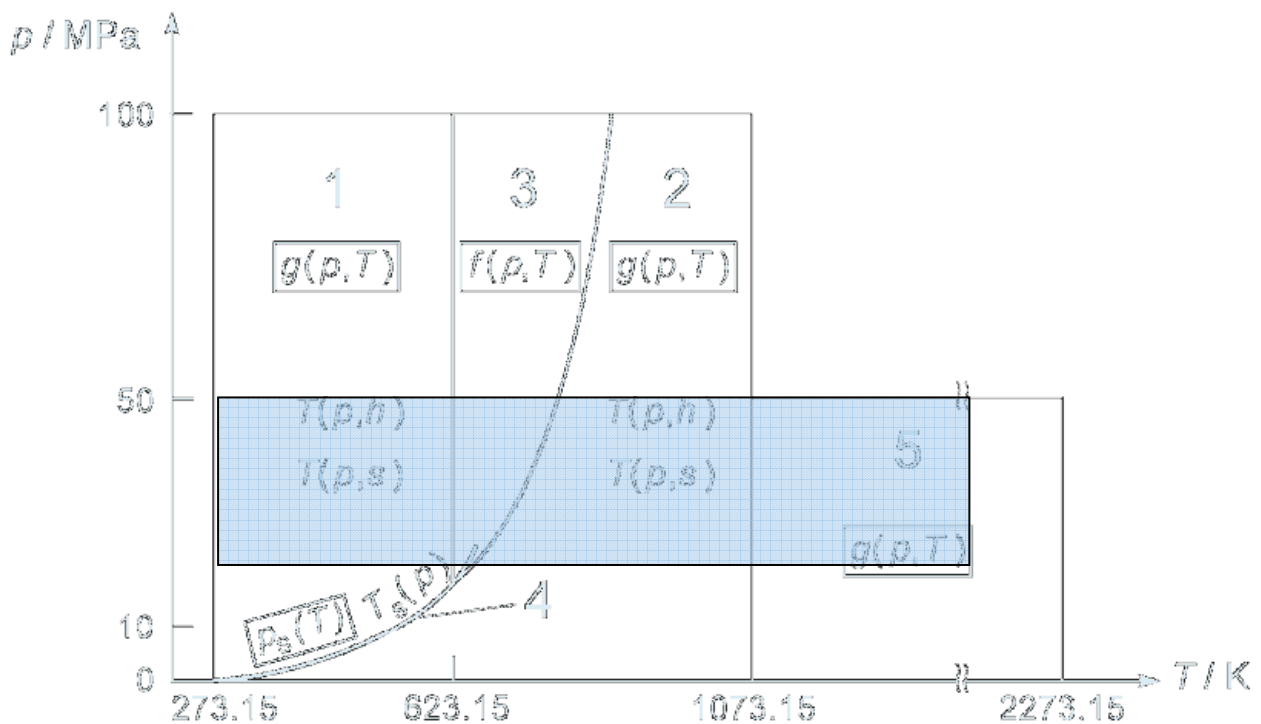


Figure I.6 : La formulation thermodynamique simplifiée, dite industrielle, de l'IAPWS nécessite la distinction de différents domaines de formulation en fonction de la pression (MPa) et de la température (en K sur ce graphique). Le rectangle coloré représente les domaines de pression et de température que l'étude de la circulation hydrothermale du site de Rainbow nous amène à explorer.

b) On peut produire des tables de valeurs correspondant au couple (P, T), P en colonne et T en ligne par exemple, et faire une approximation linéaire des valeurs des propriétés thermodynamiques en fonction de la température et de la pression pour chaque point du champ point (P, T) manipulé dans Cast3M. Bien qu'elle soit la solution la plus préférable, les outils disponibles dans Cast3M n'ont pas permis l'obtention de résultats satisfaisants grâce à cette méthode.

c) Enfin, on peut chercher une expression simplifiée de la formulation, lorsque cela est possible.

C'est cette dernière solution qui a été retenue pour le calcul de la masse volumique de l'eau. Le calcul de la viscosité via la formulation complète de 2008 de l'IAPWS, pour un maillage 2D carré de 80 x 80 mailles, ne prend que 1 à 3 ms selon que l'on se place aux centres ou aux faces du maillage. Aucune simplification n'a été entreprise pour cette propriété. Enfin, la forme des courbes d'évolution de la capacité thermique massique en fonction de la température et de la pression (figure I.2) nous a contraints à utiliser la formulation complète de 1984 de l'IAPWS, pourtant coûteuse en temps de calcul.

I.4. Formulations simplifiées pour la masse volumique, la dilatabilité et la compressibilité de l'eau pure

Type de formulations

Comme le montre la figure I.1, dans le domaine des pressions concernées par la circulation hydrothermale du site de Rainbow, la masse volumique de l'eau pure évolue de façon strictement décroissante en fonction de l'augmentation de la température et strictement croissante en fonction de la pression. Cette évolution est « douce » et nous a donc permis de déterminer une formulation propre, valable pour l'ensemble des domaines de pression et température parcourus lors des simulations de la circulation hydrothermale du site de Rainbow.

En revanche, les formulations de la capacité thermique massique et de la viscosité de l'IAPWS a finalement été prises sans simplification.

Formulations

- **Masse volumique**

Cette formulation est constituée de deux expressions, la première calibrée pour des températures inférieures à 600°C, la seconde pour des températures supérieures à 600°C et inférieures à 1200°C. La continuité entre ces deux expressions est assurée par l'utilisation d'une fonction de type sigmoïde.

L'expression de la masse volumique calibrée pour des températures inférieures à 600°C s'écrit :

$$\rho(P, T_{<600^\circ C}) = (A - (D \times (T - 273.15)) - E \times (T - 273.15)^2) \times (-F \times \arctan(C \times (T - B)) + 1 - F \times \frac{\pi}{2} + I) \\ + (1/\pi \times \arctan(10 \times (T - G)) + \frac{1}{2}) \times H \times (T - G)$$

avec T, la température en Kelvin et les coefficient A, B, [...], H, I sont des fonctions polynomiales de la pression (Bar) :

$$A = 0.0472 \times P + 1000.3$$

$$B = 0.2924 \times P + 582.4$$

$$C = -3.42365967360516 \times 10^{-08} \times P^3 + 4.023310023254 \times 10^{-05} \times P^2 \\ - 0.0159028554776681 \times P + 2.14959440557393$$

$$D=0.155$$

$$E=-3\times 10^{-6}\times P+0.00317,$$

$$F=-0.0001\times P+0.2766,$$

$$G=0.2809\times P+657.8,$$

$$H=0.0011\times P+0.114,$$

$$I=9\times 10^{-5}\times P-0.02025.$$

Pour des températures supérieures à 600°C, la formulation de la masse volumique de l'eau pure en fonction de T (K) et P (Bar) est :

$$\rho(P, T_{>600^{\circ}C})=J\times(T-273,15)^4+K\times(T-273,15)^3+L\times(T-273,15)^2+M\times(T-273,15)+N,$$

$$J=3.19582825264708\times 10^{-17}P^3-3.8280310132699\times 10^{-15}P^2+1.41841332302048\times 10^{-13}P+8.9063647706611\times 10^{-11},$$

$$K=-1.15777989363932\times 10^{-13}P^3+1.2082101413033\times 10^{-11}P^2-3.76576871627874\times 10^{-10}P-3.44084267037927\times 10^{-7},$$

$$L=1.54762049687297\times 10^{-10}P^3-1.29610366396228\times 10^{-8}P^2+3.72832068846687\times 10^{-7}P+4.96376700354878\times 10^{-4},$$

$$M=-9.03433304414499\times 10^{-8}P^3+4.97567101201066\times 10^{-6}P^2-3.20408908676406\times 10^{-4}P-0.317463564301771,$$

$$N=1.94020536063849\times 10^{-5}P^3-2.59513563162228\times 10^{-4}P^2+0.352622311919834P+76.1215524156659,$$

La continuité des deux expressions de la masse volumique est assurée en écrivant :

$$\rho(P, T)=\rho(P, T_{<600^{\circ}C})\left(1-\frac{1}{1+e^{[-0.1\times(T-753.15)]}}\right)+\rho(P, T_{>600^{\circ}C})\frac{1}{1+e^{[-0.1\times(T-753.15)]}}$$

- Dilatabilité**

En conséquence la dilatabilité s'écrit :

$$\alpha = -\frac{1}{\rho(P, T)} \left[\rho(P, T_{<600^\circ C}) \times \left(\lambda_{tram} \frac{\exp^{\lambda_{tram} \times [T(^{\circ}K) - t_{tram}]}{1 + \exp^{\lambda_{tram} \times (T(^{\circ}K) - t_{tram})}} \right) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right) (P, T_{<600^\circ C}) \times \left(1 - \frac{1}{1 + e^{\lambda_{tram} \times (T(^{\circ}K) - t_{tram})}} \right) \right. \\ \left. + \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right) (P, T_{>600^\circ C}) \times \left(\frac{1}{1 + e^{\lambda_{tram} \times (T(^{\circ}K) - t_{tram})}} \right) + \rho(P, T_{>600^\circ C}) \times \left(\frac{-1 \times \lambda_{tram} \times \exp^{\lambda_{tram} \times (T(^{\circ}K) - t_{tram})}}{(1 + \exp^{\lambda_{tram} \times (T(^{\circ}K) - t_{tram})})^2} \right) \right]$$

avec

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right) (P, T_{<600^\circ C}) = \left(A - [D \times (T(^{\circ}K) - 273.15)] + [E \times ((T(^{\circ}K) - 273.15)^2)] \right) \times \left(\frac{-1 \times F \times C}{1 + [C \times (T(^{\circ}K) - B)]^2} \right) \\ + (-2 \times [E \times (T(^{\circ}K) - 273.15)] - D) \times \left(\left[1 - F \frac{\pi}{2} + I \right] - \frac{\pi}{180} \times F \times \arctan[C \times (T(^{\circ}K) - B)] \right) \\ + \left(H \times \left[(T(^{\circ}K) - G) \times \frac{1}{\pi} \times \frac{1000}{1 + [1000 \times (T(^{\circ}K) - G)]^2} + 0.5 + \frac{1}{180} \times \arctan[1000 \times (T(^{\circ}K) - G)] \right] \right) \\ \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right) (P, T_{>600^\circ C}) = 4 \times J \times [T(^{\circ}K) - 273.15]^3 + 3 \times K \times [T(^{\circ}K) - 273.15]^2 + 2 \times L \times [T(^{\circ}K) - 273.15] + M$$

- Compressibilité**

$$\beta = \frac{1}{\rho(P, T)} \left\{ \left(1 - \frac{1}{1 + e^{\lambda_{tram} \times (T(^{\circ}K) - t_{tram})}} \right) \frac{\partial \rho}{\partial P} \right|_{T < 600^\circ C} + \frac{1}{1 + e^{\lambda_{tram} \times (T(^{\circ}K) - t_{tram})}} \frac{\partial \rho}{\partial P} \right|_{T > 600^\circ C} \right\},$$

avec

$$\frac{\partial \rho}{\partial P} \bigg|_{T > 600^\circ C} = \frac{\partial J}{\partial P} \bigg|_T \times [T(^{\circ}K) - 273.15]^4 + \frac{\partial K}{\partial P} \bigg|_T \times [T(^{\circ}K) - 273.15]^3 \\ + \frac{\partial L}{\partial P} \bigg|_T \times [T(^{\circ}K) - 273.15]^2 + \frac{\partial M}{\partial P} \bigg|_T \times [T(^{\circ}K) - 273.15] + \frac{\partial N}{\partial P} \bigg|_T,$$

où

$$\frac{\partial J}{\partial P} \bigg|_T = 9.58748475794124 \times 10^{-17} P^2 - 7.6560620265398 \times 10^{-15} P + 1.41841332302048 \times 10^{-13},$$

$$\frac{\partial K}{\partial P} \bigg|_T = -3.47333968091796 \times 10^{-13} P^2 + 2.4164202826066 \times 10^{-11} P - 3.76576871627874 \times 10^{-10},$$

$$\left. \frac{\partial L}{\partial P} \right|_T = 4.64286149061891 \times 10^{-10} P^2 - 2.59220732792456 \times 10^{-8} P + 3.72832068846687 \times 10^{-7},$$

$$\left. \frac{\partial M}{\partial P} \right|_T = -2.7102999132435 \times 10^{-7} P^2 + 9.95134202402132 \times 10^{-6} P - 3.20408908676406 \times 10^{-4},$$

$$\left. \frac{\partial N}{\partial P} \right|_T = 5.82061608191547 \times 10^{-5} P^2 + -5.19027126324456 \times 10^{-4} P + 3.52622311919834 \times 10^{-1},$$

et

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \rho}{\partial P} \right|_{T < 600^\circ C} &= (A - [D \times (T(^{\circ}K) - 273.15)] + [E \times ((T(^{\circ}K) - 273.15)^2)]) \times DP1P \\ &+ (4.72 \times 10^{-2} + 3.0 \times 10^{-6} \times [T(^{\circ}K) - 273.15]^2) \times \left((1 - F \frac{\pi}{2} + I) - \frac{\pi}{180} \times F \times \arctan[C \times (T(^{\circ}K) - B)] \right) \\ &+ ([1.1 \times 10^{-3} \times (T(^{\circ}K) - G)] - [0.2809 \times H]) \times \left[0.5 + \frac{1}{180} \times \arctan[1000 \times (T(^{\circ}K) - G)] \right] \\ &+ \frac{1}{\pi} \times \frac{H \times -280.9 \times [T(^{\circ}K) - G]}{1 + [(T(^{\circ}K) - G) \times 1000]^2} \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned} DP1P &= \frac{\pi}{180} \times 10^{-4} \times \arctan[C \times (T(^{\circ}K) - B)] - F \times \frac{\frac{dC}{dP} \times (T(^{\circ}K) - B) - (C \times 0.2924)}{1 + (C \times (T(^{\circ}K) - B))^2} \\ &+ 2.4707963267949 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

où

$$\frac{dC}{dP} = 3 \times -3.42365967360516 \times 10^{-8} \times P^2 + 2 \times 4.023310023254 \times 10^{-5} \times P - 0.0159028554776681$$

I.5. Validité de la formulation

Dans la figure I.7 sont tracées les évolutions de l'erreur relative entre la formulation pour le calcul de la masse volumique de l'IAPWS et notre formulation simplifiée.

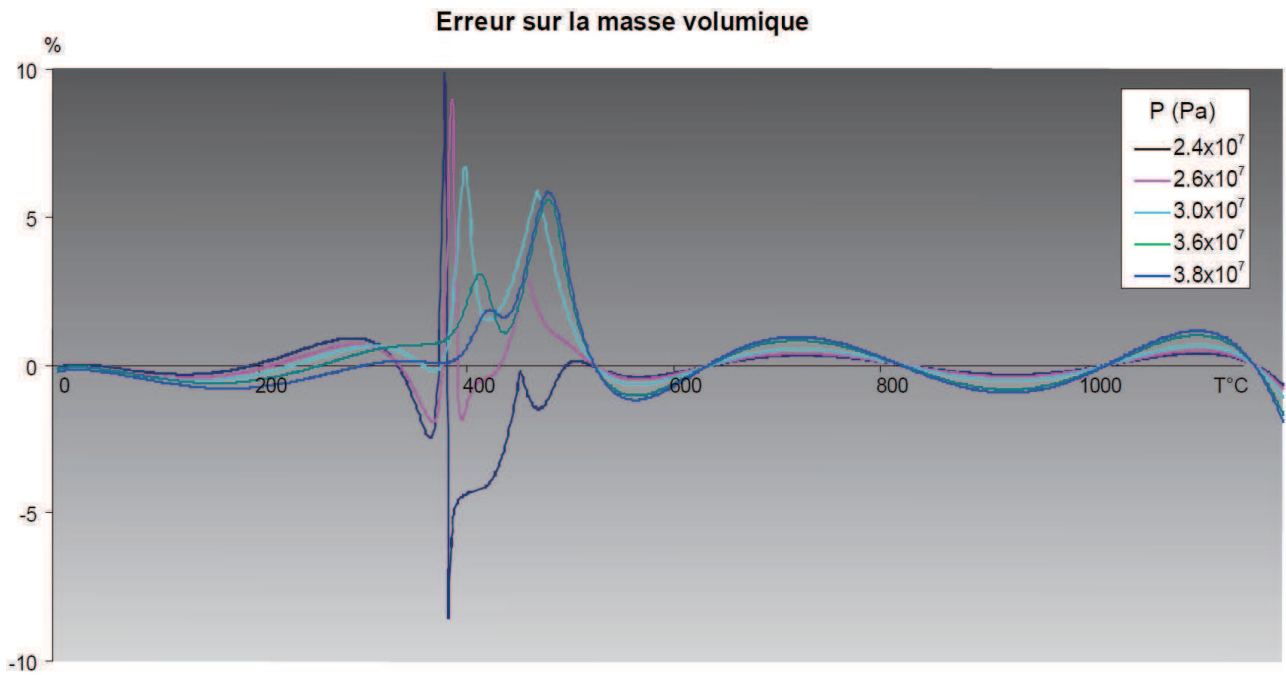


Figure I. 7 : Évolution en fonction de la température, et pour différentes pressions, de l'erreur relative entre la formulation de la masse volumique de l'IAPWS-84 et la formulation simplifiée de la masse volumique développée lors de cette thèse.

Pour une pression de 240 bars, on observe un pic autour de 380°C qui atteint 10% d'erreur puis retombe au bout de quelques degrés. La majorité des erreurs sont inférieures à 2%. La formulation utilisée dans ce manuscrit apporte donc une erreur au calcul, cependant le gain en temps est considérable : pour un maillage constitué de 6400 mailles, le calcul au centre des mailles est réduit de 80 ms (pour la formulation IAPWS) à 7 ms. 80 ms, c'est aussi le temps nécessaire à la procédure TRANGEOL pour inverser l'une des deux équations (3.13) ou (3.19) pour ce même maillage de 6400 mailles. Le gain en temps est considérable et la validation montre que les conséquences de la simplification de l'expression de la masse volumique de l'eau pure sur les résultats de nos simulations sont négligeables.

Annexe II

Communications internationales – conférences

AGU, San Francisco – 2010 (Poster)

Hydrogeological and geochemical modeling of hydrothermal fluids circulation in active ultramafichosted systems under CAST3M.

Florian Perez, Claude Mügler, Philippe Jean-Baptiste, Jean Luc Charlou, Jean-Pierre Donval, Olivier Vidal, Clément Marcaillou, Manuel Muñoz

Hydrothermal circulation at mid-ocean ridges is a fundamental process that impacts the transfer of energy and water from the interior of the Earth to the Crust, Hydrosphere and biosphere. Along the Mid-Atlantic Ridge (MAR), at precisely located ultramafic-hosted systems, important fluxes of heat, hydrogen and Iron are observed (Charlou et al., 2010 AGU Monograph series). It is now demonstrated that high and low-temperature hydrothermal activity and mantle degassing are indicators of ongoing serpentinization process. For a real understanding of this process and to estimate heat and hydrogen fluxes, numerical modeling leant on field data and laboratory experiments can yield results of interest. We thus developed a thermo-hydrogeological numerical model using a Finite Volume method to simulate heat driven fluid flows in geological layers, encoded under CAST3M, and presented here. For homogeneous medias, we successfully obtained exiting fluid temperatures that natural hydrothermal fluids usually reach. Considering laboratory experiments, we coupled, under CAST3M, our thermo-hydrogeological model to a geochemical model of serpentinization reaction. This last model is based on a reaction front velocity model calibrated by laboratory experiments. Primary results are presented here.

Goldschmidt, Prague – 2011 (Poster)

Modeling of ultramafic-hosted hydrothermal systems using CAST3M

Florian Perez, Claude Mügler, Philippe Jean-Baptiste, Jean Luc Charlou

Along the Mid-Atlantic Ridge, ultramafic-hosted active hydrothermal sites such as Rainbow and Ashaze release unusual high fluxes of methane and hydrogen relatively to the hydrothermal sites in basaltic environments [1, 2]. This has been interpreted as the result of serpentinization processes. The purpose of this ongoing work is to simulate the hydrothermal circulation and fluid-rock interactions in such ultramafic environments with a thermo-hydraulic model in order to investigate hydrogen fluxes. We thus developed a two-dimensional numerical model of the ridge using a Finite Volume method to simulate heat driven fluid flows in the framework of the CAST3M code [3]. This thermo-hydrogeological model was then coupled with a geochemistry module to simulate the serpentinization reaction. The latter was built thanks to laboratory experiments [4, 5] and speciation calculations performed with the EQ3/6 code. Preliminary results for the Rainbow site show that the model produces realistic temperatures for the exiting fluids (Fig. 1).

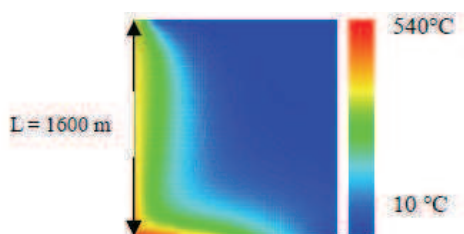


Figure 1: Simulated temperature field.

The next step will be to simulate hydrogen production and to compare it to available field data [1, 2] to gain further insight into the ongoing serpentinization process at Rainbow.

[1]Charlou et al., 2010 AGU Monograph series. [2] Seyfried et al. (2011) Geochim. Cosmochim. Acta 75, 1574-1593. [3] <http://www-cast3m.cea.fr>. [4] Martin & Fyfe(1970) Chem.Geol. 6, 185-202. [5] Marcaillou et al. (2011) Earth and Planet. Sci. Lett. 303, 281-290.

Deep-Sea & Sub-Seafloor Frontier Conference, Sitges - Barcelone – 2012 (Poster)

Modeling of ultramafic-hosted hydrothermal systems using Cast3m

Florian Perez, Claude Mügler, Philippe Jean-Baptiste, Jean Luc Charlou

Along the Mid-Atlantic Ridge, ultramafic-hosted active hydrothermal sites such as Rainbow release unusual high fluxes of methane and hydrogen relatively to hydrothermal sites in basaltic environments [1, 2]. This behavior has been interpreted as the result of serpentinization processes. But geochemical reactions of olivine and plagioclase alteration, leading to chlorite, tremolite, talc and magnetite assemblages, could be a more reasonable alternative [2]. The predominance of one of these geochemical reactions or their coexistence strongly depends on the hydrothermal fluid circulation. The purpose of this ongoing work is to simulate the hydrothermal circulation and fluid-rock interactions in such complex ultramafic environments with a thermo-hydraulic model in order to investigate hydrogen fluxes. We developed a two-dimensional numerical model using a Finite Volume method to simulate heat driven fluid flows in the framework of the Cast3M code [3, 4]. This thermo-hydrogeological model was then coupled with a geochemistry module to simulate the serpentinization reaction. The latter was built thanks to laboratory experiments and speciation calculations performed with the EQ3/6 code. Preliminary modeling of the Rainbow site gives realistic temperatures for the exiting fluids [4]. We validated our new numerical tool and showed that the high values of in-situ measured temperatures and estimated water mass fluxes require the presence of a fault or a preferential pathway right below the Rainbow Vent site [4]. In a next step, we will simulate the hydrogen production and transport in the hydrothermal circulation, and will compare the concentrations issued from the vent field with *in situ* measured values [1, 2]. Results will gain further insight into the ongoing serpentinization process at Rainbow.

[1] Charlou et al., (2010) *AGU Monograph series*. [2] Seyfried et al., (2011) *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 1574-1593. [3] <http://www-cast3m.cea.fr>. [4] Perez et al., (in preparation).

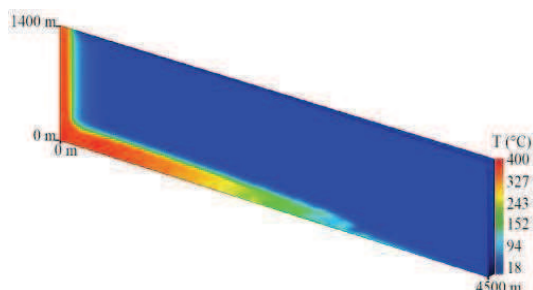
Goldschmidt, Montréal – 2012 (Poster)

Modeling the hydrothermal circulation and the hydrogen production at the Rainbow site with Cast3M

Florian Perez, Claude Mügler, Philippe Jean-Baptiste, Jean Luc Charlou

On the Mid-Atlantic Ridge, the Rainbow venting site is described as an ultramafic-hosted active hydrothermal site and releases high fluxes of methane and hydrogen [1, 2]. This behavior has first been interpreted as the result of serpentinization processes. But geochemical reactions involving olivine and plagioclase assemblages, and leading to chlorite, tremolite, talc and magnetite assemblages, could contribute to the observed characteristics of the exiting fluid [2]. The predominance of one of these geochemical reactions or their coexistence strongly depend on the hydrothermal fluid circulation. We developed and validated a 2D/3D numerical model using a Finite Volume method to simulate heat driven fluid flows in the framework of the Cast3M code [3, 4]. We also developed a numerical model for hydrogen production and transport that is based on experimental studies of the serpentinization processes [5]. This geochemical model takes into account the exothermic and water-consuming behavior of the serpentinization reaction and it can be coupled to our thermo-hydrogeological model. Our simulations provide temperatures, mass fluxes and venting surface areas very close to those estimated in-situ [6]. We showed that a single-path model [7] was necessary to simulate high values such as the in-situ measured temperatures and estimated water mass fluxes of the Rainbow site [6].

Figure 1: Temperature field obtained with a single-path model.



This single-path model will be used to model the production and transport of hydrogen at the Rainbow hydrothermal site.

[1] Charlou et al. (2010) *AGU Monograph series*. [2] Seyfried et al. (2011) *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 1574-1593. [3] <http://www-cast3m.cea.fr>. [4] Martin & Fyfe (1970) *Chem. Geol.* 6, 185-202. [5] Marcaillou et al. (2011) *Earth and Planet. Sci. Lett.* 303, 281-290. [6] Perez et al. (2012) submitted to *Computational Geosciences*. [7] Lowell & Germanovich (2004) AGU, Washington DC, USA.

Communications internationales – articles

Computational Geosciences – (publié, 2012)

Coupled modeling of thermics and hydrogeology with the Cast3M code: Application to the Rainbow hydrothermal field (Mid-Atlantic-Ridge, 36°14'N)

Florian Perez, Claude Mügler, Philippe Jean-Baptiste, Jean Luc Charlou

We present a new numerical tool developed in the Cast3M software framework to model hydrothermal circulation. Thermodynamic properties of one-phase pure water are calculated from the IAPWS formulation. This new numerical tool is validated on several test cases of convection in closed-top and open-top boxes. Simulations of hydrothermal circulation in a homogeneous-permeability porous medium also give results in good agreement with already published simulations. This new numerical tool is used to construct a geometric and physical conceptual model of the Rainbow Vent site at 36°14'N on the Mid-Atlantic Ridge. Several configurations are discussed, showing that high temperatures and high mass fluxes measured at the Rainbow site cannot be modeled with hydrothermal circulation in a homogeneous-permeability porous medium. These high values require the presence of a fault or a preferential pathway right below the venting site. We propose and discuss a 2-D single-pass model that allows us to simulate both high temperatures and high mass fluxes. This modeling of the hydrothermal circulation at the Rainbow site constitutes a first but necessary step to understand the origin of high concentrations of hydrogen issued from this ultramafic-hosted vent field.

Geophysical Research Letters – (soumis, 2012)

An axisymmetric single-path model to simulate the high temperatures and mass fluxes estimated at the rainbow vent site (Mid-Atlantic-Ridge, 36°14'N)

Florian Perez, Claude Mügler, Philippe Jean-Baptiste, Jean Luc Charlou

We have compared numerical simulations of the hydrothermal circulation at the Rainbow Vent site using two-dimensional and axisymmetric configurations. We show that the simulations using a two-dimensional rectangular domain model lead to underestimated mass fluxes, venting-surface areas, and exiting-fluid temperatures, even when very high temperatures are imposed at the bottom of the domain. In contrast, simulations with an axisymmetric geometry, with realistic bottom temperatures, similar to those most commonly used in hydrothermal circulation models, give mass fluxes, venting-surface areas, and exiting-fluid temperatures within the range of measured values.

Communication nationale – article:

Mines & Carrières – 2012

Hydrogène : produit naturel de la Terre - Nouvelles découvertes en domaine océanique

Charlou Jean-Luc, Donval Jean-Pierre, Brunet Fabrice, Munoz Manuel, Vidal Olivier, Perez Florian, Mugler Claude, Jean-Baptiste Philippe

L'hydrogène est reconnu comme énergie du futur. Considéré jusqu'à présent comme inexistant à l'état naturel, cet article a pour objet de montrer les récentes découvertes de genèse d'hydrogène naturel océanique d'origine magmatique et/ou produit par interaction de l'eau de mer avec les roches du manteau (serpentinisation). Les données de terrain, apportées par les campagnes océanographiques d'exploration, associées aux travaux expérimentaux menés en laboratoire et à la modélisation numérique des systèmes hydrothermaux découverts contribuent à mieux comprendre les mécanismes de production de H₂ et à quantifier le flux d'hydrogène naturel à l'échelle locale des sites actifs découverts et à l'échelle globale des dorsales médioocéaniques.